Mat. med. 167^t (1

Bucholz

<36626587670014

S

<36626587670014

ek

182

THEORIE UND PRAXIS

der

pharmaceutiſch - chemiſchen Arbeiten

von

CHRIST. FRIEDRICH BUCHOLZ.

ERSTER THEIL.

Dieſer Schmutztitel wird dem Haupttitel vorgebunden.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

THEORIE UND PRAXIS

der

pharmaceutiſch - chemiſchen Arbeiten,

oder

Darſtellung der Bereitungsmethoden

der wichtigſten pharmaceutiſch - chemiſchen

PRÄPARATE,

nach den neueſten Erfahrungen
und rückſichtlich ihrer Brauchbarkeit und Vorzüglichkeit
geprüft;

nebſt den theoretiſchen Erklärungen
der dabey vorkommenden Erſcheinungen, Beyfügung der vorzüglichſten Eigenſchaften der abgehandelten Präparate, des zweckmäſsigſten Prüfungsverfahrens auf die Aechtheit oder Verfälſchtheit der letztern
und der
nöthigen Literatur und des Geſchichtlichen,

von

D. *CHRISTIAN FRIEDRICH BUCHOLZ*,

Fürſtl. Schwarzburg - Sondershauſiſchem Hofrathe, Profeſſor und Apotheker zu Erfurt, d. königl. Akademie d. Wiſſenſchaften zu München correſpondirendem, der Akademie nützl. Wiſſenſch. zu Erfurt wirklichem, der wetterauiſchen Geſellſch. für die geſammte Naturkunde, der Geſellſch. naturforſchender Freunde zu Berlin, d. phyſikal. Geſellſch. zu Heidelberg, d. Societät für d. geſammte Mineralogie zu Jena, der naturf Geſellſch. Weſtphalens zu Brockhauſen, d. weſtphäl. Geſellſch. d. Pharmacie u. ärztlichen Naturkunde, ſo wie der naturforſchenden Geſellſchaft zu Halle und Marburg, d. mathem. phyſikal. Geſellſchaft zu Erfurt Mitgliede und Secretair, und des Baierſchen Apothekervereins Ehrenmitgliede.

ERSTER THEIL.

Zweyte, neu umgearbeitete Auflage.

LEIPZIG und in der SCHWEIZ,
BEY HEINRICH AUGUST ROTTMANN.
WIEN,
BEY CARL GEROLD. 1818.

Den

Herren

Dr. BUCHNER

Oberapotheker zu München,

Dr. KASTNER

Professor der Chemie und Physik auf der Universität zu Halle,

und

Dr. SCHRADER

Medicinalassessor und Apotheker zu Berlin,

widmet

zum Beweise aufrichtiger Hochachtung und Freundschaft

die zweyte Ausgabe der Theorie und Praxis

der Verfasser.

VORREDE.

Bey der groſsen Anzahl von pharmaceutiſch-chemiſchen Schriften von praktiſcher Tendenz, unter welchen ſich nicht wenige ſehr gute befinden, dürfte vielleicht die gegenwärtige auf den erſten Blick für überflüſſig gehalten werden; allein eine genauere Durchſicht und Beaugenſcheinigung ihrer Form und Materie wird hoffentlich zeigen, daſs ſie nicht nur nicht ganz überflüſſig ſey, ſondern auch ſehr wohl zur Erreichung der Zwecke dienen könne, welche ſich der Verfaſſer bey ihrer Ausarbeitung zu erreichen dachte, nämlich: 1) und vorzüglich die neue-

ſten und beſten von ihm geprüften Vorſchriften zur Bereitung der vorzüglichſten chemiſchen Präparate, die nicht ſelten in vielen Schriften zerſtreut befindlich ſind und deren Auswahl dem Ungeübten oft ſehr ſchwer wird, zur leichtern Ueberſicht zuſammenzuſtellen und möglichſt deutlich und umſtändlich zu beſchreiben, ſo daſs bey Befolgung der gegebenen Vorſchriften die Präparate ſtets gut, ſelbſt bey einem mittelmäſsig guten Arbeiter, ausfallen müſſen; 2) durch eine, jeder Arbeit beygefügte Aetiologie, oder Erklärung des Vorgangs dabey, mehr Licht über die Arbeiten zu verbreiten, um dadurch ſowohl ihr Gelingen zu erleichtern, als auch Wiſſenſchaftlichkeit in das Gemüth des Arbeiters zu pflanzen oder vielmehr darin zu erwecken; 3) durch eine kurze aber genaue Beſchreibung der Eigenſchaften der zu bereiten gelehrten Präparate, den Arbeiter, der ſie nicht genau kennt, in Stand zu ſetzen, ſie

kennen zu lernen, um daraus auf ihre Güte oder Nichtgüte schliessen zu können; 4) durch das jedem Präparate beygefügte Prüfungsverfahren den Arbeiter sowohl in Stand zu setzen, es auf mögliche Verunreinigungen, die es bey der Arbeit annehmen könnte, als auch, falls er ein oder das andere Präparat von chemischen Fabriken kaufen sollte, solches auf mögliche Verfälschungen prüfen zu können; 5) durch Beyfügung der vorzüglichsten, freylich wegen des beschränkten Raums des Buchs sehr kurz abgefaßten Data aus der Geschichte und Literatur dem darnach arbeitenden Pharmaceuten sowohl eine Anleitung zur Bücherkunde, als auch eine kurze Uebersicht der für Gebildete und Ungebildete nicht ganz uninteressanten Geschichte der Präparate und der verschiedenen Bereitungsmethoden derselben zu geben; in der Absicht, die Aufmerksamkeit darauf zu leiten und Liebe dafür zu erregen. Welches um so nöthiger ist,

da Literatur und Geſchichte der Chemie überhaupt und der pharmaceutiſchen Chemie insbeſondere ſo ſehr vernachläſſigt worden ſind und zum Theil noch werden, welches den groſsen Nachtheil hat, daſs oft Gegenſtände als neu ausgegeben werden, die es ſchon vor vielen Jahren nicht mehr waren, und daſs ſich ungeſcheuet nicht ſelten Jemand mit den Federn eines ſchon längſt Verſtorbenen ſchmücken kann u. ſ. f. — Sollte gegenwärtiges Buch ſowohl in der Form als in der Materie noch nicht den Grad der Vollkommenheit erlangt haben, deſſen es fähig iſt; ſo wird es doch hoffentlich als Verſuch, die darin enthaltenen Gegenſtände auf eine beſtimmtere und vollſtändiger geordnete Art als zeither vorzutragen, nicht ohne Verdienſt und Nutzen ſeyn.

Bey Bearbeitung des geſchichtlichen und literariſchen Theils des vorliegenden Buchs

hat der Verfasser unter andern vorzüglich folgende Schriften benutzt:

Spielmann's *institutiones chemiae.* Argentorati 1766. Weigel's Grundriss der reinen und angewandten Chemie, erster und zweyter Band. Greifswalde 1777. Bergmann *de Primordiis chemiae.* Upsal. 1779 und dessen *Historiae chemiae medium s. obscurum aevum a medio Saecul. VII. ad medium Saeculi XVII.* Upsal. 1782. Wiegleb's Geschichte der Chemie, ersten Bandes erster und zweyter Theil 1790, zweyter Band 1791. Gmelin's Geschichte der Chemie, erster, zweyter und dritter Band 1797, 1798, 1799, und das an literarischen Nachweisungen so reiche und schätzbare neue deutsche Apothekerbuch Dörfurth's erster Theil 1801, zweyter Theil erste Abth. 1803, zweyte Abth. 1804, dritte Abth. 1806.

Vorliegendes Werk zerfällt bloss deswegen in zwey Bände, weil es für einen Band zu stark und unbequem beym Gebrauche ausfallen würde. Beide Bände wird ein gutes, den Werth des Werks bedeutend erhöhendes Register verbinden.

Schliefslich fagt hiermit der Verf. feinem hoffnungsvollen Zögling, Friedrich Michaelis aus Magdeburg, für die aufmerkfame und forgfältige Veranftaltung der Abfchrift, des wegen des Verfaffers gefchwächten Augen undeutlich ausfallen müffenden Originalmanufcripts, öffentlich Dank und wünfcht demnächft noch, dafs vorliegendes Buch allen Lefern, befonders den jüngern Mitgliedern der pharmaceutifchen Welt, für die es zunächft beftimmt ift, bey ihrer pharmaceutifch-chemifchen Praxis den gröfstmöglichften Nutzen, den Unterzeichneter dabey beabfichtigte, leiften möge.

Erfurt, den 16ten März 1812.

Der Verfaffer.

VORREDE
zur zweyten Auflage.

Es konnte dem Herausgeber der Theorie und Praxis wohl nichts erfreulicher ſeyn, als ſchon in ſo kurzer Zeit die erſte Auflage derſelben vergriffen zu ſehn, und dadurch gewiſſermaſsen einen Beweis zu erhalten, daſs ſeine Arbeit und ſein Streben, durch dieſelbe dem Pharmaceuten ein nützliches und practiſches Werk anzubieten, und dadurch gemeinnützliche Kenntniſſe ſeines Faches zu fördern, nicht ganz des Beyfalls unwerth gefunden, und mit Nachſicht aufgenommen worden ſey. Er fühlt ſich daher gegen alle ſeine geneigten und nachſichtigen Leſer zu dem aufrichtigſten Danke verpflichtet, und wünſcht nichts

mehr, als auch die gegenwärtige Auflage mit gleichem Beyfalle und gleicher Nachſicht aufgenommen zu ſehen.

So viel es möglich war, ſind alle in der verfloſſenen kurzen Zeit bekannt gewordenen pharmaceutiſchen Erfahrungen, ſo wie überhaupt alle chemiſchen Gegenſtände, in ſo fern ſie auf die pharmaceutiſche Praxis Bezug hatten, treu und gewiſſenhaft benutzt und gehörigen Orts angeführt worden. — Was das Chlorin, oder die oxydirte Salzſäure, betrifft, ſo konnte ſie nach den neuen Erfahrungen über dieſen Stoff, da ohnehin jetzt die meiſten Chemiker der Davy'ſchen Anſicht über dieſen Stoff huldigen, nicht füglich mehr ihren alten Platz behaupten; ſondern muſste als ein, dem Sauerſtoff analog wirkender Körper, dieſem zur Seite geſtellt werden. Was aber die ſonſt unter dem Namen ſalzſaure und überoxydirtſalzſaure Salze bekannten Verbindungen betrifft, ſo konnten dieſe, theils um ihren Zuſammenhang

nicht zu zerreiſsen, theils um erſt noch mehr Aufklärung über die Zuſammenſetzung und eigentliche Natur derſelben abzuwarten, fürs erſte noch keinen andern Ort erhalten, da ſonſt diejenigen, die nicht wirkliche ſalzſaure (hydrochlorinſaure) Salze ſind, wohl am zweckmäſsigſten unter eine eigene Abtheilung gleich nach den Oxyden hätten gebracht werden müſſen. — Der in der erſten Auflage nicht angeführte Aetzſublimat iſt ebenfalls gehörigen Orts eingeſchaltet; ſo wie am Ende des zweyten Theils die Darſtellung der Phosphorlinimente aus mehreren dort zu findenden Gründen mir nicht unzweckmäſsig zu ſeyn ſchien.

So weit meine Erinnerung über die vorgenommenen Veränderungen. — Doch kann ich nicht von meinen Leſern ſcheiden, ohne vorher nicht der Theilnahme und thätigen Hülfe bey der neuen Durchſicht dieſes Werkes, die mir mein wackerer Freund und Gehülfe Herr D. Brandes aus Salz-

Uffeln (Lippe-Detmold) leiſtete, zu gedenken, und ihm hiermit öffentlich recht herzlich zu danken: und ſomit habe ich das Vergnügen, mich allen meinen ſchätzungswerthen Leſern beſtens zu empfehlen.

Erfurt, am 18. Februar 1817.

Der Verfaſſer.

IN-

INHALT.

Erste Abtheilung.

Von den das Brennen zu unterhalten fähigen Stoffen.

a) Vom Sauerstoffgase . . . S. 1
b) Von dem Chlorin (oxygenirte Salzsäure) . 7

Zweyte Abtheilung.

Von den gasförmigen oxygenir- und oxydirbaren Stoffen.

a) Vom Salpeterstoffgase . . . 16
b) Vom Wasserstoffgase . . . 22

Dritte Abtheilung.

Von den festen oxygenirbaren und oxydirbaren nicht metallischen Stoffen.

a) Vom Phosphor . . . 23
b) Vom Schwefel . . . 33

Vierte Abtheilung.

Von den oxygenirbaren und oxydirbaren metallischen Stoffen (Metalle).

a) Vom Golde 37
b) Vom Silber 41
c) Vom Quecksilber . . . 51

d) Vom Kupfer . . . S. 55
e) Vom Eiſen 59
f) Vom Zinn 63
g) Vom Zink 67
h) Vom Bley 70
i) Vom Wismuth . . . 73
k) Vom Spieſsglanz . . . 75
l) Vom Arſenik 79
m) Vom Mangan 81

Fünfte Abtheilung.

Von den oxydirten metalliſchen Stoffen (Metalloxyde, Metallkalke, Metallgläſer).

a) Von den Goldoxyden . . . 84
b) Von den Silberoxyden . . . 88
c) Von den Queckſilberoxyden . . 92
d) Von den Bleyoxyden . . . 118
e) Von den Eiſenoxyden . . . 125
f) Von den Spieſsglanzoxyden . . 139
g) Vom Zinkoxyde . . . 168

Sechste Abtheilung.

Von den erdigen Stoffen (Erden).

Von der Bittererde . . . 179

Siebente Abtheilung.

Von den alkaliſchen Stoffen (Alkalien, Laugenſalze).

a) Vom Kali 185
b) Vom Natron 206
c) Vom Kalk 208
d) Vom Baryt 217
e) Vom Ammonium . . . 225

Achte Abtheilung.

Von den ſauren oxygenirten Stoffen (Säuren).

A. Von den Säuren mit einfacher Grundlage . 241
a) Von der Schwefelſäure . . . 241
b) Von der Salpeterſäure . . . 255

c) Von der Phosphorsäure . . S. 269
d) Von der Kohlenstoffsäure . . 291
e) Von der Boraxsäure . . . 301

B. Von den Säuren mit zweyfacher Grundlage aus Kohlenstoff und Wasserstoff . . . 307

a) Von der Essigsäure . . . 307
b) Von der Zitronensäure . . 323
c) Von der Weinsteinsäure . . 353
d) Von der Bernsteinsäure . . 359
e) Von der Benzoesäure . . . 372

C. Von den Säuren, in welchen der Wasserstoff das säurende Princip ist . . . 385

a) Von der Hydrothionsäure . . 385
b) Von der Salzsäure . . . 393

Neunte Abtheilung.

Von den salzigen Stoffen (Salze).

A. Von den schwefelsauren Salzen . . 407

a) Vom schwefelsauren Kali . . 407
b) Vom schwefelsauren Natron . . 412
c) Von der schwefelsauren Bittererde . 419
d) Vom schwefelsauren Silberoxyde . . 423
e) Vom gelben schwefelsauren Queckſilberoxyde mit Ueberschuss an Oxyd . . . 425
f) Vom schwefelsauren Kupferoxyde mit Ueberschuss an Säure 430
g) Vom ammoniumhaltigen schwefelsauren Kupferoxyde 434
h) Vom schwefelsauren Eisenoxydule . 440
i) Vom schwefelsauren Zinkoxyde . . 445

B. Von den salpetersauren Salzen . . 452

a) Vom salpetersauren Kali . . 452
b) Vom salpetersauren Natron . . 461
c) Vom salpetersauren Baryt . . 465
d) Vom salpetersauren Silberoxyde . . 470
e) Vom salpetersauren Quecksilberoxydul . 480
f) Vom salpetersauren Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd 486

C. Von den salzsauren Salzen (Hydrochlorinsalze) . . . S. 492

a) Vom salzsauren Kali 492
b) Vom salzsauren Natron 496
c) Vom salzsauren Kalk 501
d) Vom salzsauren Baryt 507
e) Vom salzsauren Ammonium . . . 525
f) Vom oxydhaltigen salzsauren Ammonium . 530
g) Vom salzsauren Quecksilberoxydule . . 538
h) Vom salzsauren Quecksilberoxyde . . 555
i) Vom ammoniumhaltigen salzsauren Quecksilberoxyde 561
k) Vom salzsauren Eisenoxyde . . . 567
l) Vom salzsauren Spiessglanzoxydule . . 574
m) Vom salzsauren Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Oxydul 58[illegible]

Erste Abtheilung.

Von den das Brennen zu unterhalten fähigen Stoffen.

a) Vom Sauerstoffgase.

(*Gas oxygenium.* Lebensluft. Feuerluft. Dephlogistisirte Luft. Reine Luft.)

§. 1.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Priestley entdeckte das Sauerstoffgas 1774 den 1. Aug. beym Erhitzen des trocknen Salpeters, und erhielt es auch späterhin bey dem Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds, und nannte es dephlogistisirte Luft. Indessen hatte er jedoch schon 1771 aus dem Salpeter und calcinirten Alaun diese Luft erhalten, ohne sie jedoch genau ihren wesentlichen Eigenschaften nach zu kennen.

Siehe dessen Abhandlung: *Of dephlogisticated air*, *Vol. II.* p. 102 — 187. — Priestley Vers. und Beob. über versch. Luftarten. Aus dem Engl. übers. Wien und Leipzig 1778. B. 1. S. 152. — Wiegleb's Gesch. d. Chemie, 2. B. S. 109.

Scheele entdeckte es ebenfalls 1775 bey der Destillation der Salpetersäure, und bey der Erhitzung des Salpeters, ohne von Priestley's Entdeckung etwas zu wissen, und nannte es Feuerluft,

M. s. dessen Abhandlung: von der Luft und dem Feuer, §. 25. u. 55. in dessen sämmtlichen physischen und chemischen Werken, 1ster Band.

Derſelbe entdeckte auch zu gleicher Zeit, daſs es ſich durchs Erhitzen des ſchwarzen Manganoxyds (Braunſtein) mit concentrirter Schwefelſäure darſtellen laſſe; da bis dahin bloſs bekannt war, es aus dem Salpeter durchs Erhitzen zu entwickeln.

Hermbſtädt, wahrſcheinlich durch vorſtehende Entdeckung Scheele's darauf geleitet, fand 1786 in dem natürlichen Manganoxyde eine reichliche Quelle zur Gewinnung des Sauerſtoffgaſes.

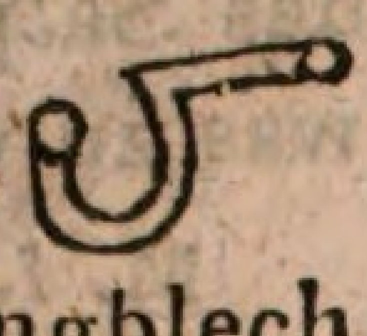
M. ſ. deſſen Abhandlung vom Braunſtein, als der reichſten und beſten Quelle der zu bereitenden Lebensluft, im 1ſten Bande der chemiſchen Annalen von Crell, 1786. S. 316 — 318.

Berthollet zeigte endlich 1786 in dem oxychlorinſauren Kali (Euchlorinkali, überoxydirt ſalzſaures Kali) ein Mittel, das Sauerſtoffgas am reinſten darzuſtellen.

M. ſ. d. Abhandlung im *Journal de Phyſique* XXXIII, 217. und im 2ten Bande der chemiſchen Annalen von Crell, 1787, S. 57.

§. 2.

Beſte und vortheilhafteſte Bereitungsart des Sauerſtoffgaſes.

Man nehme eine aus reinem Schmiedeeiſen verfertigte, in deren Ermangelung aber eine irdene, luftdichte, feuerfeſte, 1 — 2 Pfund Waſſer zu halten fähige, mit einer Maſſe aus Thon, Lehm, Hede (Werg) und Eiſenfeile wohlbeſchlagene, oder auch eine eben ſo beſchlagene, von ſtarkem grünen Glaſe verfertigte, Retorte, fülle ſie mit gepülvertem, durchs Ausſuchen von jedem fremden Stoffe, vorzüglich kohlenſtoffſaurem Kalke, vorher befreyeten natürlichen ſchwarzen Manganoxyde (Braunſtein) bis faſt an den Retortenhals an, und kütte hierauf eine mit feſtem Loth gelöthete,  förmig gekrümmte Röhre von Eiſen- oder Meſſingblech luftdicht an den Retortenhals. Nach erfolgtem voll-

kommenen Austrocknen des Beſchlags und Kütts lege man die Retorte in einen gut ziehenden Windofen zwiſchen Kohlen, leite die vorgeküttete Röhre unter das, entweder in der pneumatiſchen Wanne, oder in einem ſonſt dazu ſchicklichen geräumigen Gefäſse, befindliche Waſſer, ſtülpe alsdann eine mit Waſſer gefüllte Glasflaſche über die Mündung der an die Retorte geküttetеn Röhre, und gebe nun, beſonders bey Anwendung einer irdenen oder gläſernen Retorte, vorſichtig zu verſtärkendes Glühfeuer, bis zu dem Grade, bey welchem ſich Gasbaſen zu entwickeln anfangen. Wenn ohngefähr 16 bis 24 Unzen Gas, auſser der in der Retorte befindlichen atmoſphäriſchen Luft, übergegangen ſind, welche als unbrauchbar zur Seite geſtellt werden können, ſo ſtülpe man eine andere mit Waſſer gefüllte Flaſche über, und wiederhole dies ſo oft und ſo lange, als die übergeſtülpte mit dem entwickelten Gaſe angefüllt ſeyn wird, und als bey gehörig ſtarker Unterhaltung des Feuers noch Gasblaſen übergehn. Die mit dem entwickelten Sauerſtoffgaſe angefüllten Flaſchen müſſen mit guten Korkſtöpſeln noch unter dem Waſſer verſchloſſen werden; und damit die dadurch beabſichtigte Einſchlieſsung des Gaſes deſto ſicherer erfolge, ſo kann man in jeder Flaſche ½ bis 1 Unze Waſſer laſſen und hierauf die Flaſchen umgekehrt an einem kühlen Orte zum Gebrauch aufbewahren. Von 1 Pfund des angewandten Manganoxyds wird man, wenn der Apparat bis zu Ende aushält, bey 30 Maaſs (à 32 Unzen), ja nach Hermbſtädt ſogar 80 Maaſs Sauerſtoffgas erhalten.

§. 3.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des Sauerſtoffgaſes.

Das ſchwarze Manganoxyd (Braunſtein, *Magneſia vitriariorum*) iſt ein natürliches Oxyd, welches aus Manganmetall (Braunſteinmetall) und Sauerſtoff im ge-

ſättigten Zuſtande beſteht. Bey genugſamer Erhitzung läſst es einen Antheil, aber nicht allen Sauerſtoff fahren, welcher ſich mit einem Antheil Wärmeſtoff vereinigt, dadurch als Sauerſtoffnas erſcheint, und durch die fortdauernde Entwickelung und Erhitzung genöthigt wird, in die mit Waſſer gefüllte Flaſche überzugehn, und das ſchwerere Waſſer hinaus zu treiben. In der Retorte bleibt, wenn die Hitze anhaltend und ſtark genug war, ein braunrothes oder rothbraunes Manganoxyd zurück, welches durch ein, eine hinreichende Zeit dauerndes Ausſetzen an die Luft, durchs Anziehen von Sauerſtoff, wieder in den Zuſtand des ſchwarzen zurückkehren ſoll. Die zuerſt übergegangene Portion Gas iſt deshalb als unbrauchbar zurück zu ſtellen, weil ſie nicht nur noch mit einem Antheil atmoſphäriſcher Luft der Gefäſse und des Manganoxyds, ſondern auch einem Antheil Stickſtoffgas, welches, nach der Meinung einiger frühern Chemiker, das Manganoxyd enthalten ſoll, und ſich anfangs entwickelt, vermiſcht iſt, von welchem letztern das ſpäterhin ſich entwickelnde Gas bis auf eine Spur frey iſt.

§. 4.

Beſchreibung der Eigenſchaften eines reinen, nach angeführter Methode dargeſtellten, Sauerſtoffgaſes.

Das Sauerſtoffgas iſt ſchwerer als die atmoſphäriſche Luft: ein Cubikzoll wiegt nach Lavoiſier $\frac{1}{2}$ Gran (0,50 Gran) und eben ſo viel atmoſphäriſche Luft nur $\frac{2}{5}$ Gran (0,40 Gran). Es iſt geſchmack- und geruchlos. Im Waſſer iſt es löslich. Es hat keine Eigenſchaft einer Säure. Es iſt vorzüglich zum Einathmen und Verbrennen dienlich. Denn alle brennbaren Körper, welche in der atmoſphäriſchen Luft nur glimmen, lodern in ihm zur hellen Flamme, und die in erſterer flammenden brennen in letzterem weit ſtärker. Dergleichen Körper ſind vorzüglich glimmender Holzſpahn, Docht, Schwamm, Papier, Phosphor, Schwefel und andere.

Ja ſogar glühend erhitzte Metalle brennen darin; ſo brennt z. B. eine an der Spitze glühend erhitzte Stahlfeder mit blendend ſchönem Lichte und ſtarkem Funkenſprühen. Viele der darin verbrannten Körper bilden dabey Oxyde oder Säuren, wobey das Sauerſtoffgas verſchwindet und ſich mit dem brennenden Körper vereinigt: ſo bildet es mit dem Phosphor Phosphorſäure, mit dem Schwefel Schwefelſäure, mit dem Eiſen aber Eiſenoxyd. Durch dieſe Eigenſchaft, mit verſchiedenen dazu fähigen Stoffen ſich zu Säuren zu vereinigen, hat der Sauerſtoff auch ſeinen Namen erhalten. Uebrigens wird das nach oben beſchriebener Art bereitete Sauerſtoffgas, wenn es mit befeuchtetem Schwefelkali in einem verſchloſſenen Glaſe in Berührung geſetzt wird, allmählig vollkommen, bis auf einen höchſt geringen Antheil von Stickſtoffgas, eingeſogen, an deſſen Stelle bey Eröffnung des umgekehrten Glaſes unter Waſſer letzteres tritt. Eine gleiche Verſchwindung des Sauerſtoffgaſes erfolgt, wenn 1 Theil davon mit 2 Theilen Waſſerſtoffgas im Voltaiſchen Eudiometer durch den elektriſchen Funken entzündet wird. 21 Theile Sauerſtoffgas (0,21) bilden mit 79 Theilen (0,79) Stickſtoffgas ein dem atmoſphäriſchen Gaſe gleiches Gasgemiſch.

§. 5.

Prüfungsmethode des oben erhaltenen Sauerſtoffgaſes auf mögliche Verunreinigungen.

Sollte das Sauerſtoffgas bey einer Prüfung mit glimmendem Holze, Papier, Stahlfedern oder Drathe nicht die dieſer Gasart eigenen lebhaften Verbrennungserſcheinungen zu erkennen geben, und ſollte man hierdurch, oder durch etwas anderes veranlaſst, an der Reinheit deſſelben zu zweifeln Urſach haben; ſo kann man ſich von deſſen möglicher Verunreinigung, wie folgt, überzeugen:

Iſt es durch kohlenſtoffſaures Gas verunreinigt, ſo wird es beym Schütteln in einem verſchloſſenen Gefäſse

mit klarem Kalkwaſſer dieſes milchicht machen, und der Gehalt an kohlenſtofffaurem Gaſe wird ſich, wenn eine hinreichende Menge Kalkwaſſer zugegen war, durch die Menge des in das unter Waſſer umgekehrt geöffnete Gefäſs eindringenden Waſſers genau beſtimmen laſſen. Da aber bey der wenigen Menge des aufgelöſten Kalks im Waſſer des Kalkwaſſers oft eine zu groſse Menge davon zur angeführten Beſtimmung des kohlenſtofffauren Gaſes erfordert werden würde; ſo wird ſich bequemer durchs Schütteln mit etwas reinem gebrannten Kalk und Waſſer, wobey das kohlenſtoffſaure Gas ſchneller und gänzlich eingeſogen wird, und durch das dafür, beym Oeffnen des umgekehrten Gefäſses unter Waſſer, eintretende Waſſer die wahre Gröſse der Beymiſchung vom kohlenſauren Gas zeigen. Sollte man eine bedeutende Menge Stickſtoffgas dabey vermuthen, ſo läſst ſich ſolches darthun, wenn man eine beſtimmte Portion des Sauerſtoffgaſes mit einer Auflöſung des Schwefelkali in Waſſer (2 Unzen Schwefelkali und 4 Unzen Waſſer) in einem verſchloſſenen Gefäſse, unter öfterm Umſchütteln, einige Tage in Berührung läſst, und hierauf die Flaſche unter Waſſer öffnet. War ſämmtliches Sauerſtoffgas vom Schwefelkali eingeſaugt, ſo wird dafür mit groſsem Geräuſch Waſſer eindringen; wird die Flaſche nicht davon gefüllt, und ſtrömt auch kein Waſſer mehr ein, wenn die Schwefelkali haltige Flüſſigkeit noch einige Tage mit der rückſtändigen Luft in Berührung war, ſo kann der Rückſtand als Stickſtoffgas angeſehn, und der Gehalt leicht dem Maaſse nach durch Abziehung des eingedrungenen Waſſers beſtimmt werden.

Sollte zu gewiſſen Zwecken der Gebrauch von chemiſch reinem Sauerſtoffgaſe erfordert werden, ſo würde man ſich freylich des oben angeführten oxychlorinſauren Kali's (überoxydirt ſalzſauren Kali's) zur Gewinnung deſſelben bedienen müſſen, aus welchem das Sauerſtoffgas auf die im §. 2. angeführte Behandlungsart chemiſch rein dargeſtellt werden kann.

b) Von dem Chlorin (oxygenirte Salzſäure).

(Oxydirte Salzſäure. Dephlogiſtiſirte Salzſäure. *Chlorinum. Acidum muriaticum oxygenatum* ſ. *oxydatum. Acidum ſalis dephlogiſticatum*).

§. 6.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Scheele war es, der 1774 bey Gelegenheit der Behandlung des ſchwarzen Manganoxyds (Braunſteins) mit Salzſäure, auch den merkwürdigen Stoff, die oxydirte Salzſäure entdeckte, mehrere ihrer merkwürdigſten Eigenſchaften kennen lehrte, und ſie dephlogiſtiſirte Salzſäure nannte.

M. ſ. hierüber Scheele *Opuſcula phyſic. chemic.* I. p. 249. u. d. *Kongl. Svenska Vetenſk. academiens Handlingar för är* 1774. nr. XXI. §. 23—26.

Berthollet war es, der unter andern Erweiterungen unſerer Kenntniſs über die oxydirte Salzſäure auch die Miſchungsbeſchaffenheit derſelben 1785 bekannt machte.

M. ſ. hierüber d. Abhandlung in d. *Mémoires de l'academie des ſciences de Paris année* 1785, und überſetzt in v. Crell's chemiſchen Annalen 1790, B. II. S. 450.

Weſtrumb vermehrte die Kenntniſſe von der oxydirten Salzſäure vorzüglich dadurch, daſs er 1790 die Entdeckung von der Selbſtentzündung mehrerer oxydationsfähigen Stoffe als einiger Metalle, geſchwefelter Metalle, Schwefel, Phosphor und dergl. in der gasförmig oxydirten Salzſäure machte.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſche Annalen 1790, B. 1. S. 3 und 109, und B. 2. S. 43.

Chenevix trug ebenfalls durch ſeine 1802 bekannt gemachten Verſuche über eine Menge Verbindungen dieſer Säure mit den Salzbaſen und dergl. ſehr viel

zur Vermehrung unſerer Kenntniſs über die Natur und Eigenſchaften dieſer Säure bey.

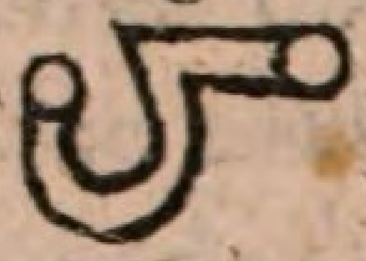
M. ſ. hierüber die *Philoſoph. transactions for* 1802, Vol. I. p. 126, und überſetzt in Gehlen's neuem Journal der Chemie, 1 B. 1805. S. 583—648.

Auſser den angeführten verdienten Chemikern haben ſich auch noch folgende groſse Verdienſte um die Aufklärung unſerer Einſichten über den mehr genannten Stoff erworben: Göttling, Pellettier, Hermbſtädt, Morveau, Fourcroy, Scopoli, Trommsdorff und Schmeiſser. 1810 machte H. Davy ſeine neue Theorie über die Natur der oxydirten Salzſäure bekannt, welche er theils aus einer Menge Thatſachen anderer Chemiker, theils aus einer groſsen Reihe eigener Verſuche abgeleitet hat, nach welcher dieſe vermeintliche Säure ein einfacher, dem Sauerſtoff in vielen Beziehungen gleichkommender Stoff iſt; welchen er nachher mit dem Namen Chlorin, nach der grünlich gelben Farbe dieſer gasförmigen Flüſſigkeit, belegte.

M. ſ. d. Abhandlung im Schweigger'ſchen Journale, 3. B. S. 95 u. ſ. f.

§. 7.

Beſte Darſtellungsart des dunſtförmigen und des flüſſigen Chlorins (oxygenirte Salzſäure).

Um das dunſt- oder gasförmige Chlorin (oxygenirte Salzſäure, *Acidum muriaticum oxygenatum vapori* ſ. *gaſiforme*) darzuſtellen, verfährt man am beſten wie folgt: In eine geräumige, nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen gefüllt werdende Tabulatretorte, an welche eine  förmig gekrümmte Glasröhre wohl angeküttet worden iſt, gebe man durch den Tubulus ein Gemenge aus 3 Theilen Kochſalz und einem Theile reinem fein gepülverten ſchwarzen Manganoxyde, lege die Retorte in ein Sandbad und leite die Mündung der angeküttteten Glasröhre unter

den Trichter der mit heifsem Waffer gefüllten pneumatifchen Wanne, oder in deren Ermangelung in ein anderes dazu fchickliches mit Waffer gefülltes Gefäfs. Hierauf gebe man eine Mifchung aus 2 Theilen Schwefelfäure und einem Theile Waffer hinzu, verfchliefse den Tubulus aufs befte, und erwärme den Sand mäfsig durch untergelegte Kohlen. Hat fich nun das Chlorin (die oxygenirte Salzfäure) einige Zeit entwickelt und die atmofphärifche Luft der Gefäfse herausgetrieben, welches man an der Ausfüllung der Retorte und Glasröhre mit gelben Dünften erkennt, fo ftelle man eine mit heifsem Waffer gefüllte Glasflafche, die mit einem wohl eingefchmirgelten Glasftöpfel feft verfchloffen werden kann, über die Mündung des Trichters der pneumatifchen Wanne oder der Glasröhre, halte einftweilen mehrere, eben fo wie die erfte befchaffene, mit heifsem Waffer gefüllte Glasflafchen bereit, und ftürze eine frifche über, wenn die erfte mit Chlorin (oxygenirte Salzfäure) gefüllt ift, verfchliefse die gefüllte Flafche fchnell mit dem Glasftöpfel, und verfahre auf gleiche Weife fo lange, als fich noch fchwach Chlorin (oxygenirte Salzfäure) entwickelt. Sollte diefes aufhören, fich lebhaft zu entwickeln, fo verftärke man die Hitze des Sandbades allmählig in gleichem Maafse, als die Entwickelung fchwächer wird. Hat die Entwickelung bey einem bis zum Siedgrade des Waffers fteigenden Erhitzen des Sandbades aufgehört, fo kann die Arbeit als vollendet angefehen, und die mit dem Chlorin (oxygenirte Salzfäure) gefüllten Flafchen zum dereinftigen Gebrauch an einem kühlen Orte aufgehoben werden. Der Rückftand in der Retorte kann zum pharmaceutifch - chemifchen Gebrauche nicht mehr angewendet werden, und ift ein Gemenge von fchwefelfaurem Natron und falzfaurem Mangan. Zu bemerken ift es übrigens, dafs man Chlorin (oxygenirte Salzfäure) auf mehrere Arten darftellen kann, wobey es aber immer dadurch entfteht, dafs man die Salzfäure mit Körpern, die reichlich mit

Sauerſtoff verſehen ſind, und dieſen zum Theil in der Hitze oder auf andere Art leicht fahren laſſen, als mit ſchwarzem Kobaltoxyde, rothem und braunem Bleyoxyde, mit Chromionſäure und mit Salpeterſäure in Berührung ſetzt. Auf letztere Art entſteht durch bloſses Miſchen von 1 Theile concentrirter Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere mit 2 Theilen rauchender Salzſäure von 1,150 Eigenſchwere die ſalpetrigſaure oxygenirte Salzſäure, ſonſt Königswaſſer (*Aqua regis*) genannt. Die Darſtellung der flüſſigen oxygenirten Salzſäure (*Acidum oxygenatum liquidum*), die man auch Bleichwaſſer nennt, wird am beſten folgender Maaſsen veranſtaltet: In einen gläſernen, ins Sandbad geſtellten, nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen gefüllt werdenden Kolben gebe man die oben angegebenen Materialien, und ſetze noch 1 Theil Waſſer mehr hinzu; kütte hierauf einen gläſernen Helm gehörig luftdicht auf, an deſſen Schnabel eine gehörig lange  förmige Glasröhre angeküttet worden iſt, führe deren Mündung an den Boden eines ſchmalen hohen ſteinernen Topfes, in welchem ſich 64 — 70 Theile kaltes Waſſer befinden, und der mit einem genau ſchlieſsenden Deckel verſehen iſt, an deſſen Rande ſich eine Oeffnung zum Hindurchleiten der Röhre und in deſſen Mitte eine andere zum Hindurchſtecken eines gehörig langen hölzernen Quirls befindet. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo erwärme man das Gemiſch im Kolben mäſsig, ſetze, ſo wie die Entwickelung des Chlorins anfängt, durch anhaltendes Quirlen die Waſſermaſſe in Bewegung, damit der entwickelte Stoff immer mit einer neuen Portion Waſſer in Berührung komme; vermehre alsdann, wenn die Entwickelung ſchwächer zu werden anfängt, allmählig ſteigend das Feuer, und halte damit und mit Quirlen der Maſſe ſo lange an, bis ſich nichts Gasförmiges mehr aus dem Kolben entwickelt. Bereitet man nur kleine Mengen dieſes Stoffes, ſo kann

auch zur Vereinigung der Säure mit dem Waſſer eine Flaſche vom Woulf'ſchen Apparat angewendet, der Schnabel des Helms in die eine Oeffnung am Boden der Flaſche geleitet, die andere Oeffnung verſtopft und durch die dritte in der Mitte befindliche ein zum Bewegen des Waſſers ſchickliches Inſtrument hineingeſteckt, oder überhaupt der Woulf'ſche Apparat zur Anſchwängerung des Waſſers mit dem Chlorin (oxygenirte Salzſäure) benützt werden. Bey beiden Verfahrungsarten iſt es nicht nur nothwendig, das Waſſer möglichſt kalt zu halten, ſondern auch ſich in Acht zu nehmen, durch das Quirlen der Glasröhre keinen Schaden zuzufügen. Auf dieſe Art wird man eine ſehr ſtark mit Chlorin (oxygenirte Salzſäure) geſchwängerte Flüſſigkeit erhalten.

Zum Verkütten der bey dieſer Arbeit gebräuchlichen Gefäſse kann man ſich eines Kütts aus weiſsem Thone mit Leinöl angeknetet bedienen; aber einer aus Mehlkleiſter, Mehl und vielem gebrannten Gyps iſt auch ſchon dazu hinreichend. Noch zu bemerken iſt es, daſs man ſich bey dieſer Arbeit für das Einathmen der Dünſte des Chlorins (oxygenirte Salzſäure) in Acht nehmen muſs; da dieſes leicht heftigen Bluthuſten und ſo gar den Tod durch Lungenkrampf bewirken kann.

§. 8.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung des dunſtförmigen und flüſſigen Chlorins (oxygenirte Salzſäure) auf die angeführte Art.

Wenn die concentrirte Salzſäure mit dem ſchwarzen Manganoxyde, welches eine geſättigte Verbindung des Manganmetalls mit Sauerſtoff iſt, in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt durch das Beſtreben eines Theiles Salzſäure, ſich mit einem Antheile unvollkommenen Manganoxyds zu verbinden, eine unvollkommene Zerlegung des vollkommenen Manganoxyds, nämlich die

Salzſäure, welche nur mit unvollkommenem oder braunem Manganoxyde Verbindung eingehen kann, ſcheidet ein Antheil Sauerſtoff vom vollkommenen Manganoxyde aus, und zwar derjenige Antheil, der das unvollkommene braune Manganoxyd zum vollkommenen machte, und dieſer tritt nach Davy's Theorie mit dem Waſſerſtoffe der Salzſäure zuſammen, Waſſer bildend, und das mit erſteren zuvor verbundene Chlorin wird frei und nimmt Gasform an. Nach der älteren Theorie hingegen verbindet ſich der genannte entwickelte Antheil Sauerſtoff geradezu mit einem Theile Salzſäure zu der ſogenannten oxydirten Salzſäure, welche Elaſticität annimmt, beſonders bey Anwendung von etwas Wärme, und gas- und vielmehr dunſtförmig entweicht und als Rückſtand bleibt ſalzſaures Manganoxydul. Die Entſtehung der oxygenirten Salzſäure iſt alſo in dieſem Falle der zuſammengeſetzte Erfolg von dem Beſtreben eines Theils Salzſäure ſich mit unvollkommenem Manganoxyde zu verbinden, und von der Neigung eines andern Theils Salzſäure, ſich mit einem Antheile Sauerſtoff zur oxydirten Salzſäure zu vereinigen und Gasform anzunehmen. Daſſelbe erfolgt in dem oben angeführten Proceſſe, nur daſs dabey erſt die Salzſäure durch die Schwefelſäure aus dem Kochſalze entwickelt wird. Die Anwendung des heiſsen Waſſers beym Auffangen des gasförmigen Chlorins (der gasförmig oxygenirten Salzſäure) iſt wegen der Auflöslichkeit deſſelben im kalten Waſſer nothwendig.

Die Bildung des flüſſigen Chlorins iſt der Erfolg von dem Vermögen des kalten Waſſers, ſich mit einem Antheile des gasförmigen in Verbindung zu ſetzen. Dieſes Vermögen ſteigt um ſo mehr, je kälter man das Waſſer anwendet, und je mehr es durch Schütteln oder Quirlen Berührungspunkte mit demſelben erhält. Die Entbindungsröhre wird bey dieſem Verfahren deshalb bis an den Boden des Gefäſses, worin das zur Aufnahme der oxygenirten Salzſäure beſtimmte Waſſer befind-

lich ist, geführt, damit die Säure, so wohl durch den ganzen Druck der Wassersäule, als durch das beym Aufsteigen der Blasen längere Berühren mit dem Wasser dazu genöthigt, um so leichter angesogen werde.

§. 9.

Beschreibung der Eigenschaften des Chlorins (oxygenirte Salzsäure.)

Das reine Chlorin (reine oxygenirte Salzsäure) ist bey der mittleren Temperatur der atmosphärischen Luft ein elastisches gasförmiges Flüssiges, das zwar durchsichtig ist, aber eine gelbgrünliche Farbe besitzt. Bey 4° Reaumur über dem Gefrierpunkte geht es in dichten krystallinischen Zustand über, den es aber bey erhöheter Temperatur wieder verläſst. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft; besitzt einen eigenthümlichen süſslich bittern, sehr scharfen Geschmack und durchdringenden erstickenden Geruch. Auf die Geruchs- und Respirationsorgane wirkt es äuſserst heftig; so trocknet es z. B. den Nasenschleim aus und führt schnupfenähnliche Zufälle herbey; im Schlunde bewirkt es ein Gefühl der Trockenheit, und reizt aufs heftigste zum Husten, so daſs davon gar leicht Bluthusten und Lungenentzündung und Krampf erfolgt. Es entfärbt die mehresten Farbestoffe organischer Abkunft vollkommen und zerstört selbst den Indig. Eben so zerstört es die Geruch verbreitenden Stoffe organischer Abkunft und dient dadurch zur Zerstörung schädlicher in der Luft verbreiteter Miasmen. Ein Cubikzoll Wasser nimmt bey 10° Reaumur ohngefähr 1,6 Gran davon auf und bildet dadurch das flüssige Chlorin (die flüssige oxygenirte Salzsäure). Es ist in Licht und Wärme unveränderlich. Alle mit dem Sauerstoff verwandten Stoffe verbinden sich auch mit dem Chlorin. Diese Verbindungen des Chlorins sind bisweilen mit Erscheinungen eines wahren Verbrennens verbunden, wie bey dem Phosphor, dem

Ammonium und dem Zinnober, Wismuth, Spiefsglanz, Zink, Zinn u. a. Metallen, und haben eine falzähnliche Befchaffenheit, und finden bey einigen ohne Anwendung von Wärme, bey andern nur mit Anwendung derfelben Statt. Zu den letztern gehört die Kohle, der Diamant und der Schwefel. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden geht fie eine Reihe Verbindungen ein, und veranlafst damit theils die Entftehung der fonft unter dem Namen falzfaurer Salze bekannten Verbindungen, theils die überoxydirt falzfauren Salze, indem, nach der ältern Anficht, bey der Kryftallifation ein Theil der oxygenirten Salzfäure ihren Sauerftoff an einen andern überträgt, fo dafs jener dabey zur gemeinen Salzfäure und diefer zur überoxydirten Salzfäure übergeht und ein falzfaures und überoxydirt falzfaures Salz bildet. Diefe überoxydirt falzfauren Salze zeichnen fich vorzüglich dadurch aus, dafs fie weit eher mit brennlichen Stoffen verpuffen, erhitzt Sauerftoffgas liefern, und dabey in falzfaure Salze übergehn; zerrieben unter lebhaftem Kniftern und im Dunkeln dabey bemerkbarem Funkenfprühen und bey günftigen Umftänden, wenn es mit oxydirbaren Stoffen, als Schwefel, Kohle und dergl. in fchicklichem Verhältniffe gefchieht, felbft unter heftigem Geräufch verpuffen, und dafs fie mit verfchiedenen Säuren übergoffen Chlorin und Euchlorin (eine Verbindung von Chlorin und Sauerftoff, Chlorinoxyd) in gelben Dämpfen aus fich entwickeln laffen, welches letztere die merkwürdige Eigenfchaft befitzt, fchon beym Erwärmen des Gefäfses, worin es fich befindet, unter einer leichten Verpuffung in Sauerftoff und Chlorin zu zerfallen.

Das flüffige Chlorin (oxygenirte Salzfäure) ift vollkommen durchfichtig und nach Verfchiedenheit der Sättigung blofs grünlich gelb oder auch faft ungefärbt; riecht faft fo erftickend wie das gasförmige, und fchmeckt mehr oder weniger fcharf, herbe und zufammenziehend. Durchs Sonnenlicht wird es unter Entwi-

ckelung von Sauerstoffgas zur gemeinen Salzsäure zurückgeführt, wahrscheinlich durch Zerlegung eines Antheils Wassers, dessen Wasserstoff sich mit dem Chlorin zur Salzsäure vereinigt, und durchs Erhitzen das aufgelöste gasförmige Chlorin beynahe ganz wieder ausgeschieden. Es wirkt eben so zerstörend auf die Farben der organisirten Natur wie das gasförmige, und wird wegen dieser Eigenschaft auch zum Bleichen angewendet. Es verbindet sich ebenfalls mit vielen oxydir- und oxygenirbaren Stoffen, doch weniger kräftig und schnell als das gasförmige, wobey Sauerstoff ausgeschieden wird, und Salzsäure entsteht, die sich nicht selten mit dem oxydirten Körper chemisch vereinigt. Gegen die Salzbasen verhält es sich wie das gasförmige. Nach Chenevix soll die gasförmige oder rein oxygenirte Salzsäure aus 0,84 Salzsäure und 0,16 Sauerstoff bestehen, welche Angabe indessen mit Davy in Widerspruch steht, da es nach diesem ein einfacher Körper ist.

§. 10.

Prüfung des Chlorins (oxygenirte Salzsäure) auf mögliche Verunreinigungen.

Bey dem gasförmigen Chlorin (oxygenirte Salzsäure) dürfte wohl keine zu entdeckende Verunreinigung Statt finden, und bey dem flüssigen wohl nur die durch zu vieles Wasser, wenn entweder anfangs das Wasser nicht gehörig mit gasförmigem Stoff gesättigt worden war, oder die Einwirkung des Lichts und der Wärme einen grossen Antheil wieder aus der Verbindung mit Wasser ausgeschieden hat. So wohl der eine als der andere dieser Fälle würde sich durch den Mangel des erstickenden Geruchs und scharfen Geschmacks und durch das Unvermögen, eine Indigauflösung in Schwefelsäure kräftig zu entfärben, sehr leicht zu erkennen geben.

Zweyte Abtheilung.

Von den gasförmigen oxygenir- und oxydirbaren Stoffen.

a) Vom Salpeterſtoffgaſe.

(*Gas azoticum.* Stickgas. Stickſtoffgas. Phlogiſtiſirte Luft. Verdorbene Luft.)

§. 11.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Dr. Rutherdorf zu Edinburg war der erſte, welcher 1772 dieſe Gasart in der atmoſphäriſchen Luft erkannte, ohne ihr einen beſtimmten Namen beyzulegen.

M. ſ. deſſen Abhandlung *de aëre mephitico.*

Scheele erkannte das Stickſtoffgas genauer in der atmoſphäriſchen Luft um das Jahr 1774, wo er es auf mannigfaltige Weiſe, unter andern auch durch Hülfe einer Auflöſung von Schwefelkali, daraus abgeſondert darſtellte und es verdorbene Luft nannte, welche Thatſache jedoch erſt 1777 durch den Druck bekannt wurde.

M. ſ. d. Abhandlung über Feuer und Luft, §. 8—29. in deſſen ſämmtlichen phyſiſchen und chemiſchen Werken.

Lavoiſier ſetzte 1774 und 1775 durch viele Verſuche dieſe Thatſache auſser Zweifel, beſtätigte und erweiterte Scheele's Erfahrungen, welchen zu Folge durch jeden oxydirbaren Körper, der mit dem Sauerſtoffe keine gasförmige, ſondern feſte Verbindung eingeht, das Stickſtoffgas aus der atmoſphäriſchen Luft rein dargeſtellt werden könne. Er gab erſt die richtige Aufklärung über deſſen Natur, und belegte es mit dem Na-

Namen *Gas azote*, welcher ſpäterhin von teutſchen Chemikern durch Stickgas, Stickſtoffgas überſetzt und nach einiger Zeit auch Salpeterſtoffgas genannt wurde.

M. ſ. Lavoiſier *Syſtem* Vol. I. p. 65. und deſſen *Opuscules phyſiques et chymiques. à Paris.* 8. Tom. V.

Berthollet war es, welcher 1790 eine Methode entdeckte, durchs Sieden des Muskelfleiſches mit ſehr verdünnter Salpeterſäure reines Stickſtoffgas zu gewinnen.

M. ſ. deſſen Abhandlung hierüber in v. Crells chemiſchen Annalen, 1790. 2ter Band, S. 172—173.

Bucholz und Meiſsner fanden 1815 durch die entſcheidendſten Verſuche, daſs ſich auf dem hiebevor angezeigten Wege durchaus kein reines Stickſtoffgas gewinnen laſſe; ſondern daſs dieſes ſtets eine groſse Menge kohlenſtoffſaures Gas enthalte, welches ihm zuvor durch Schütteln mit Kalkmilch vollkommen entzogen werden müſſe.

M. ſ. Trommdorff's Journal, 25. Band 1. St. S. 59—71.

§. 12.

Beſte Bereitungsart des Stickſtoffgaſes.

Man nehme 1 Theil (1 Pfund) vom Fett gereinigtes Muskelfleiſch, übergieſse es fein zerſtückt in einer gläſernen Retorte von der Gröſse, daſs ſie beynahe von den Stoffen angefüllt wird, mit eben ſo viel durch 2 Theile reines Waſſer verdünnter reiner Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere, füge an die Retorte eine Glasröhre von der im §. 2. beſchriebenen Form durch einen guten Beſchlag an den Retortenhals, leite dieſe nach gehörigem Austrocknen des Beſchlags in ein Gefäſs, welches mit friſch ausgekochtem Waſſer gefüllt iſt, ſtülpe eine Glasflaſche, mit friſch ausgekochtem Waſſer angefüllt, darüber, und erwärme nun die ins Sandbad geſetzte Retorte allmählig bis zu dem Punkte, wobey ſich Stickſtoffgas zu entwickeln anfängt. Wenn die atmo-

sphärische Luft der Gefäfse durch das sich entwickelnde Stickstoffgas ausgetrieben worden ist, und noch ohngefähr 8 bis 12 Unzen der entwickelten Luft übergegangen sind, so stülpe man eine andere mit frisch gekochtem Wasser gefüllte Flasche über, fange das nun übergehende Stickstoffgas zum Gebrauch auf, und fahre mit Ueberstülpen frischer mit mehrmahls angeführtem Wasser gefüllten Flaschen so lange fort, als noch Gas übergeht, wobey immer auf genaue Verschliefsung derselben unter Wasser durch gute Korkstöpsel zu sehen ist.

Von der hier oben angeführten Menge der Stoffe wird bey einer schicklichen Behandlung ein 1148 Unzen betragendes Gasgemisch erhalten werden, welches aus 804 Unzen Stickstoffgas und 344 Unzen kohlenstoffsaurem Gase zusammengesetzt ist. Um das letztere Gas vom ersteren zu trennen, wird die ganze Menge des erhaltenen Gasgemisches in eine geräumige gläserne Vorlage, die zuvor mit gekochtem Brunnenwasser angefüllt worden ist, übergefüllt, sodann 16 Unzen einer guten Kalkmilch hinzugefügt, (diese Kalkmilch läfst sich bereiten, wenn man 2 bis 4 Unzen gut gebrannten Kalk mit der 6- bis 8fachen Menge, oder so viel, als zur gehörigen Verdünnung des Ganzen nöthig ist, destillirten Wasser durch Umschütteln in einem schicklichen verschlossenen Gefäfse mengt), nach sogleich luftdicht verschlossenem Gefäfse das Ganze eine halbe bis eine Stunde anhaltend und stark geschüttelt; und nachdem die Vorlage in ein Gefäfs, das mit einer hinreichenden Menge gekochten Brunnenwassers unter der Wasserfläche geöffnet ist, wobey der Raum, welchen das durch die Kalkmilch verschluckte kohlenstoffsaure Gas zuvor einnahm, von dem eindringenden Wasser eingenommen wird, wird der Rest des Gases, welcher das reine Stickstoffgas ist, in zuvor mit gekochtem Wasser angefüllte Glasfläschen von beliebiger Gröfse in der pneumatischen Wanne übergefüllt, und das jedesmahl mit Gas gefüllte Gefäfs noch unter der Wasseroberfläche genau verstöp-

ſelt. Bei einer genauen Behandlung wird man die bereits als Beſtandtheil des Gasgemiſches angeführte Menge Stickſtoffgas erhalten.

Sollte jemand die Bereitung des Stick- oder Salpeterſtoffgaſes auf die eben beſchriebene Art nicht genehm finden, ſo kann ſolches auch durch Schütteln, und 48- bis 72ſtündiges Berühren, von 4 Maaſs atmoſphäriſcher Luft (dem Volum nach) mit einer Miſchung aus 2 Unzen Schwefelkali, 1 Unze Aetzkali und 8 Unzen Waſſer bewirkt werden, wobey ſowohl der Gehalt an kohlenſtoffſaurem Gas als der an Sauerſtoffgas in der angewandten atmoſphäriſchen Luft durch Einſaugung verſchwinden und das Stickſtoffgas rein zurückbleiben wird.

Noch auf eine dritte Art endlich läſst ſich das reine Stickſtoffgas gewinnen, wenn man ſalpeterſaures Ammonium, mit einer ſtarken Portion trocknem und reinem Sande vermengt, in einer mit dem pneumatiſchen Apparate in Verbindung geſetzten Retorte erhitzt. Der Sauerſtoff der Salpeterſäure verbindet ſich hierbey mit dem Waſſerſtoff des Ammoniums zu Waſſer, und der Stickſtoff beider Verbindungen tritt gasförmig aus.

§. 13.

Aetiologie oder Erklärungsart des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung.

Beym Erwärmen der verdünnten Salpeterſäure in Berührung mit dem Fleiſche wird ſolche wahrſcheinlich von dem Waſſerſtoff, welcher einen Beſtandtheil des Fleiſches ausmacht, zerlegt: ihr Sauerſtoff verbindet ſich mit ihm zum Waſſer und wahrſcheinlich auch mit einem andern Antheil Waſſerſtoff und dem Kohlenſtoff des Fleiſches zu einer Tripelverbindung, wodurch ihr Stickſtoff oder Salpeterſtoff frey wird, und Gasform durch Hülfe der Wärme annimmt. Zu gleicher Zeit entwickelt ſich auch eine groſse Portion Stickſtoff gasförmig aus dem zerlegten oder veränderten Fleiſche,

von welchem der Stickftoff einen Hauptbeftandtheil ausmachte. Dabey verbindet fich auch ein Antheil des Kohlenftoffs von dem auf diefe Art behandelten Muskelfleifche mit einem Theile Sauerftoff der Salpeterfäure zum kohlenftofffauren Gafe. Das gebildete Stickftoffgas mit dem kohlenftofffauren Gafe treibt nun das Waffer aus den übergeftülpten Flafchen, und diefe werden an deffen Statt davon angefüllt. Beym Schütteln des erhaltenen Gasgemifches mit Kalkmilch wird nun das kohlenftofffaure Gas mittelft feiner ftarken Verwandtfchaft zum reinen Kalk, das fich in der Kalkmilch befindet, von diefer eingefogen, und ein grofser Theil des darin befindlichen Kalks, in kohlenftofffauren Kalk verwandelt: da hierbey ein beträchtlicher luftlerer Raum entfteht, in welchem fich das rückftändige Stickftoffgas vertheilt, fo mufs natürlich beym Oeffnen des Gefäfses, in welchem das Schütteln vorgenommen worden war, unter Waffer durch den Druck der darüber befindlichen Luftfäule, fo viel Waffer in das Gefäfs hineingetrieben werden, als zuvor das kohlenftofffaure Gas dem Raume nach betrug.

Eine gläferne und keine metallene Entbindungsröhre mufs deshalb bey der angeführten Bereitungsart angewendet werden, damit, wenn ja etwas Salpeterfäure beym Kochen überfprützen follte, kein Salpetergas entftehen und fich mit dem entwickelten Stickftoffgas vermifchen könne, welches gegentheils der Fall feyn könnte.

Frifch gekochtes Waffer ift deshalb anzuwenden nothwendig, damit das beym Auffangen hindurchftrömende Stickftoffgas nicht durch Sauerftoffgas und kohlenftofffaures Gas, welche fich mehr oder weniger im Waffer aufgelöft befinden, verunreinigt werde.

§. 14.

Beschreibung der Eigenschaften eines nach der angeführten Methode dargestellten Stickstoff- oder Salpeterstoffgases.

Es ist specifisch leichter als atmosphärisches Gas; denn ein Cubikzoll desselben wiegt nach Lavoisier $\frac{11}{25}$ (0,44) Gran, ein gleiches Volum der atmosphärischen Luft dagegen $\frac{23}{50}$ (0,46) Gran. Es dient weder zum Verbrennen, noch zum Athemholen; vielmehr verlöschen brennende Körper und sterben athmende Thiere in kurzer Zeit darin. Es ist geruch- und geschmacklos. Es vermischt sich mit dem Sauerstoff- und dem atmosphärischen Gase in allen Verhältnissen, ohne dabey zersetzt zu werden. 4 Theile davon mit 1 Theil Sauerstoffgas giebt ein dem atmosphärischen Gase völlig gleiches Gasgemisch, das durch Elektrisirung in Salpetersäure übergeht, welche aus Stickstoff und Sauerstoff im verdichteten Zustande besteht. Mit Wasserstoff bildet es im verdichteten Zustande das Ammonium. Endlich wird es von keinem Körper bedeutend eingesogen, der Sauerstoff einsaugt.

§. 15.

Prüfungsmethode des auf vorhin angegebene Art erhaltenen Stickstoffgases auf mögliche Verunreinigungen.

Das auf beschriebene Art gewonnene Stickstoffgas könnte nur durch kohlenstoffsaures Gas, Salpetergas und Sauerstoffgas verunreinigt seyn, wenn es wirklich verunreinigt wäre. Die Beymischung des ersten würde sich durch die oben §. 5. angegebene Art vermittelst Kalkwasser und Kalkmilch darthun lassen. Die Beymischung des zweyten würde sich durch Zumischung von etwa eben so viel atmosphärischer Luft zu einem Theil unsers Stickstoffgases ergeben; denn dadurch würden rothgelbe oder gelbliche salpetrigsaure Dämpfe entstehn, und es würde Einsaugung von Luft Statt finden, die durchs Oeffnen des die Mischung enthaltenden Gefäſses

unter Waſſer dargethan werden könnte, wenigſtens aber müſste das Gasgemiſch nach ſalpetriger Säure riechen, wenn wirklich Salpetergas dabey zugegen wäre. Die Beymiſchung des dritten Stoffs betreffend, ſo würde ſolche auf die §. 5. angegebene Art durchs Schütteln und durch Berührung mit einer Auflöſung von Schwefelkali zu entdecken ſeyn; denn im Fall ſolche wirklich Statt fände, ſo würde das auf die beſchriebene Art behandelte Gas eine Verminderung durch das von der Schwefelkali - Auflöſung eingeſogen werdende Sauerſtoffgas erleiden, die durchs Oeffnen der umgekehrten Flaſche unter Waſſer leicht zu entdecken ſeyn wird.

b) Von dem Waſſerſtoffgaſe.

(*Gas hydrogenium.* Brennbares Gas. Brennbare Luft.)

§. 16.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Früher ſchon kannte man brennbare Gasarten, die die Natur ſelbſt bildete; jedoch entdeckte erſt Cavendiſh 1781 die Methode, das eigentliche brennbare oder Waſſerſtoffgas zu bereiten, und nannte es brennbare Luft. Er erhielt es durchs Auflöſen von Eiſen oder Zink in verdünnter Salz- oder Schwefelſäure im pneumatiſchen Apparat.

M. ſ. *Philoſoph. transact.* LVI. 141.

Lavoiſier und Meusnier entdeckten erſt nachher, 1781, es auch durch Zerlegung des Waſſers vermittelſt glühenden Eiſens zu gewinnen; indem ſie Waſſerdämpfe durch einen glühenden Flintenlauf trieben.

M. ſ. Lavoiſier *traité élément.* Tom. IV. p. 34. und v. Crell's chemiſche Annalen 1788. S. 354—441.

Creve in Maynz und Dr. Aſch in Oxford entdeckten auch 1796 und 1797, daſs ſich durch zwey ſich berührende Metalle Waſſer zerlegen und Waſſerſtoffgas

dadurch darſtellen laſſe, welches in der Folge, 1800, nach Erfindung der Volta'ſchen Säule noch mehr durch Carlisle, Banks, Nicholſon und Andere beſtätiget wurde.

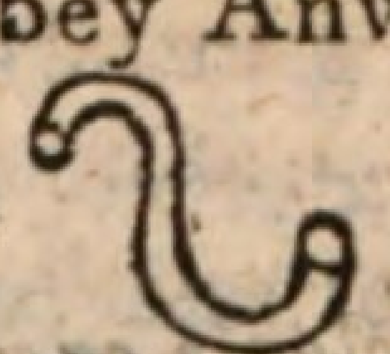
M. ſ. Gren's Grundriſs d. Chemie, 5te verb. Aufl. 1. Th. S. 134—135.

1811 machte Döbereiner die intereſſante Entdeckung, daſs ſich der Geruch, welchen das auf die gewöhnliche Art bereitete Waſſerſtoffgas beſitzt, ſehr leicht durch Schütteln mit angefeuchteter friſch geglüheter Holzkohle zerſtören laſſe.

M. ſ. Schweigger's Journal, Band 3. S. 577.

§. 17.

Beſte Bereitungsart des Waſſerſtoffgaſes.

Man gebe in eine Entbindungsflaſche mit 2 Oeffnungen, oder in Ermangelung derſelben in eine Tubulatretorte, deren Volum ſo beſchaffen iſt, daſs ſolche von den zu behandelnden Materien bis auf $\frac{2}{3}$ gefüllt wird, durch den Tubulus derſelben 1 Theil reines, fein zerſtücktes oder gekörntes Zink. Füge jetzt durch einen guten Kütt bey Anwendung einer Retorte eine ſo wie oben §. 2. angeführt werden, beſchaffene, bey Anwendung einer Entbindungsflaſche hingegen eine  förmig gekrümmte Röhre von Metallblech oder Glas daran, leite die Mündung derſelben unter reines, friſch gekochtes, in der pneumatiſchen Wanne, oder ſonſt in einem andern dazu ſchicklichen Gefäſse, befindliches Waſſer, gieſse nun durch den Tubulus der Retorte, oder durch die eine Oeffnung der Entbindungsflaſche, ein Gemiſch von 3 Theilen reiner concentrirter Salzſäure von 1,140 — 1,160 Eigenſchwere, und 6 Theilen Waſſer hinzu, und verſtopfe die Oeffnung der Entbindungsflaſche, oder den Tubulus, ſchnell und luftdicht. Das ſich nun entwickelnde Gas laſſe man ſo lange, ohne es aufzufan-

gen, entweichen, bis die ſich auf der Oberfläche des Waſſers bildenden Gasblaſen bey Berührung mit einem flammenden Körper ruhig abbrennen. Hierauf ſtülpe man eine mit friſch gekochtem Waſſer angefüllte Flaſche über; iſt dieſe durch das ſich entwickelnde Gas gefüllt, ſo ſtülpe man eine andere über, und fahre damit ſo lange fort, als noch Gas entwickelt wird. Dabey ſorge man für gute Verwahrung der Flaſchen durch gute Korkſtöpſel unter Waſſer, wobey es zur beſſern Verwahrung vorzüglich gut iſt, noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Waſſer in jeder Flaſche zu laſſen, und ſie umgekehrt geſtellt an einem kühlen Ort aufzubewahren.

Kann man mit einem weniger reinen Waſſerſtoffgas, als das hierdurch zu erhaltende iſt, zufrieden ſeyn, ſo kann man es auf dieſelbe Weiſe durch Anwendung von Eiſen und Schwefelſäure bereiten; immer wird es freylich etwas ſchwefelig riechen und einen Antheil Kohlenſtoff enthalten, welcher üble Geruch ſich jedoch leicht zerſtören läſst, wenn man 48 Theile einer ſolchen Luft dem Maaſse nach mit 1 Theil friſch geglüheter Holzkohle, die durch eben ſo viel Waſſer dem Gewichte nach angefeuchtet iſt, 24 Stunden, oder länger, in verſtöpſelten Gefäſsen ruhig ſtehen läſst.

§. 18.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des Waſſerſtoffgaſes.

Wenn Säuren, dergleichen die Salz- und Schwefelſäure ſind, in durch Waſſer gehörig verdünntem Zuſtande mit Zink, Eiſen und noch einigen andern Metallen, die eine groſse Verwandtſchaft zum Sauerſtoff haben, in Berührung geſetzt werden; ſo folgt eine Zerlegung des Waſſers, das aus Waſſer- und Sauerſtoff beſteht. Das Metall oxydirt ſich auf Unkoſten des Sauerſtoffs des Waſſers, wird in dieſem oxydirten Zuſtande von der Säure aufgelöſt, und es entſteht nach Verſchie-

denheit der Anwendung der Materialien salzsaures Zink oder Eisen, oder auch schwefelsaures Zink oder Eisen, und zu gleicher Zeit nimmt der dadurch frey gewordene Wasserstoff Gasform an, und entweicht mit grosser Lebhaftigkeit als Wasserstoffgas. Dass die Entwickelung des Wasserstoffgases hierbey bloss Folge der Desoxydation des Wassers sey, und dass die Säure selbst hierbey keine Veränderung durch Verlust an Sauerstoff erleide, ist durch viele Versuche dargethan worden. Aber dessen ungeachtet ist es bis jetzt noch nicht bestimmt bewiesen, wodurch die gegenwärtige Säure die Wasserzerlegung bewirken helfe; denn dass sie sie bewirken helfe, zeigt die Nichtzerlegung des Wassers durch Eisen und Zink bey derselben Temperatur, wenn eine der angezeigten Säuren fehlt. Einige schreiben es dem starken Bestreben der Säure, Metalloxyd aufzunehmen, zu, wodurch die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff des Wassers verstärkt, dadurch die Zerlegung desselben herbeygeführt, und dessen Wasserstoff frey und gasförmig werde. Andere hingegen legen es einem durch die Säure herbeygeführten elektrischen Zerlegungsprocesse bey, und das wohl mit grösserer Wahrscheinlichkeit, ohne jedoch die Sache selbst bestimmter erklären zu können. Der weitere Erfolg bey der Gewinnung und Auffangung des Wasserstoffgases, bey Anwendung der beschriebenen Methode, beruhet übrigens auf den schon oben angeführten Gründen.

§. 19.

Beschreibung der Eigenschaften eines reinen nach der angeführten Methode gewonnenen Wasserstoffgases.

Das Wasserstoffgas ist die leichteste unter allen Gasarten, es ist 12 bis 14 Mahl leichter als das atmosphärische Gas, und ein Cubikzoll davon wiegt nur $\frac{7}{200}$ (0,035) Gran; daher steigen auch die damit gebildeten Seifenblasen, oder eigen dazu bereitete damit gefüllte Thier-

blasen in der gemeinen Luft in die Höhe. Es ist geschmack- und geruchlos, und nur dann, wenn es durch Auflösung des kohlenstoffhaltigen Gusseisens, in Schwefel- oder Salzsäure, oder durch Anwendung einer nicht gehörig mit Wasser verdünnten Schwefelsäure, wenn auch mit reinem Eisen, bereitet worden war, hat es im ersten Falle einen durch Auflösung von Kohlenstoff entstandenen eigenthümlichen Beygeruch, im zweyten Falle riecht es etwas schwefelig. Mit dem Wasser ist es nach Paul's Versuchen etwas mischbar. Es ist beym Zutritt des atmosphärischen oder Sauerstoffgases in einem so hohen Grade entzündlich, dass selbst in diesem Zustande der geringste elektrische Funke eine Entzündung desselben bewirkt, ungeachtet es an und für sich weder zur Unterhaltung des Verbrennens, noch des Athemholens dienlich ist. Zwey Theile davon bilden mit 1 Theil Sauerstoffgas dem Volum nach die Knallluft. Ohngefähr $12\frac{1}{2}$ Theile davon dem Gewichte nach vereinigen sich nach Theodor de Saussure mit $87\frac{1}{2}$ Theilen Sauerstoffgas durch langsames Verbrennen zu 100 Theilen Wasser; oder nach Berzelius neuerer Untersuchung findet dieses mit 11,75 Wasserstoff und 88,28 Sauerstoff Statt. Im verdichteten Zustande macht es einen wichtigen Bestandtheil fast aller organischen Körper, besonders der leicht verbrennlichen, aus. Endlich ist noch zu bemerken, dass es durch keine Stoffe eingesogen wird, welche Sauerstoff einsaugen, als Schwefelalkalien, Phosphor und dergleichen.

§. 20.

Prüfungsmethode des auf die vorher angegebene Art bereiteten Wasserstoffgases auf mögliche Verunreinigungen.

Das Wasserstoffgas, welches durch schwefelige Säure, durch Kohlenstoffsäure, durch ein stinkendes Princip und durch Sauerstoffgas verunreinigt seyn könnte, wenn es anders als auf die §. 17. angegebene Me-

thode bereitet, oder durch Zufall verunreinigt worden wäre, ließe sich auf folgende Weise prüfen: Schwefelige Säure und stinkendes Princip würde schon der Geruch hinlänglich darthun, noch bestimmter aber würde sich die Gegenwart der erstern durchs Schütteln mit einer Auflösung von Aetzbaryt (Barytwasser), aus dem sich dadurch bildenden Niederschlag von schwefeligsaurem Baryt, welcher, mit Salzsäure behandelt, die schwefelige Säure fahren läßt, beweisen lassen. Was das kohlenstoffsaure Gas und das Sauerstoffgas betrifft, so kann man sich sehr leicht, 1) durchs Schütteln mit Kalkwasser und 2) mit einer Auflösung von Schwefelkali auf die §. 5. und 15. angeführte Art von deren Gegenwart überzeugen.

Dritte Abtheilung.

Von den festen oxygenirbaren und oxydirbaren nicht metallischen Stoffen.

a) Von dem Phosphor.

(*Phosphorus.* Brand's Phosphor. Kunkelscher Phosphor. Englischer Phosphor. Harnphosphor.)

§. 21.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Brand, ein verarmter Kaufmann aus Sachsen, der sich aufs Goldmachen legte, und zu dem Ende auch den Urin behandelte, entdeckte 1669 diesen merkwürdigen Stoff, den Phosphor, welcher Harnphosphor genannt wurde. Jedoch machte er daraus ein Geheimniss.

M. s. Kunkel von Löwenstern *Laboratorium chemicum;* Hamburg u. Leipzig. 8. 1716. S. 660—661. und G. W. Leibnitz *Miscellanea berolinensia*, B. I.

Kunkel, um hinter das Geheimniss der Bereitung des Phosphors zu kommen, stellte auch Versuche mit dem Harne an, und war so glücklich, solchen 1674 auch darzustellen. Auch Boyle in England soll es zu gleicher Zeit gelungen seyn, ihn bey Behandlung des Harns zu entdecken.

M. s. Kunkel v. Löwenstern am oben angeführten Orte, S. 663. und *The way of preparing the aërial Noctiluca Works*, B. IV. S. 37. auch B. V. S. 198 u. s. f.

Markgraf in Berlin war es, der im J. 1740 die Bereitungsart des Phosphors aus Harn sehr vervollkommnete; jedoch war sie noch höchst langweilig, ekelhaft und kostspielig.

M. s. *Miscellanea berolinensia*, 1740. III. 249. und *Mémoires de l'academie de Berlin*, 1746. 289.

Gahn entdeckte 1769 den Phosphor in den Knochen der Thiere, und Scheele mittelte gleichzeitig das bestimmtere Verfahren aus, die Phosphorsäure aus den Knochen abzuscheiden, und den Phosphor daraus zu bereiten, welches jetzt auch überall mit wenigen unwesentlichen Abänderungen zur Gewinnung des Phosphors angewendet wird.

M. f. Bergmann's Anmerkungen zu Scheffer u. Scheele physisch-chemischem Werke, B. I. V. XXXIX.

§. 22.

Beste Bereitungsart des Phosphors.

Drey Theile der auf die noch unten anzuführende Art durch Schwefelsäure aus den calcinirten Knochen geschiedenen, trocknen Phosphorsäure schmelze man in einem dichten, wenn es möglich ist, glasurirten hessischen Schmelztiegel, mische nach dem Schmelzen 1 Theil feines Pulver aus Kohlen weichen Holzes darunter, pülvere das Gemenge im noch warmen Zustande und schütte es in eine kleine, höchstens 1 bis 2 Pfund Wasser zu halten fähige, fast ganz damit gefüllt werdende, irdene, wo möglich glasurirte, mit Lehm, Sand und Hede oder Werg wohl beschlagene Retorte. Diese nun lege man in einem Reverberirofen auf die eisernen Stäbe und kütte eine Vorlage mit Wasser so vor, dass der Retortenhals bis an die Oberfläche des Wassers reicht, und zur Entweichung der sich bey der Arbeit entwickelnden Gasarten zugleich eine Oeffnung zwischen den Fugen bleibt; welcher Zweck am bequemsten durch Einküttung einer dünnen Glasröhre erreicht wird. So zugerichtet gebe man bis zum Glühen der Retorte allmählig zu verstärkendes Feuer, mit welchem man so lange anhält, bis aller Phosphor theils in leuchtenden Dämpfen, theils in Tropfen übergegangen ist. Ehe dieses aber erfolgt, wird erst vorher noch Feuchtigkeit

der Phosphorsäure übergehn. Bey einer gut und glücklich betriebenen Destillation wird man selten mehr, als den 6ten bis 8ten Theil der angewandten Säure an Phosphor erhalten, der vorher, um ihn vom Phosphoroxyd und Schmutz zu reinigen, im geschmolzenen Zustande unter Wasser durch Leder oder dichte Leinwand gedrückt, und hierauf durch einen Glastrichter und Schmelzen unter Wasser in die gewöhnliche Form der Stängelchen gebracht wird.

§. 23.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitung des Phosphors.

Wenn die Phosphorsäure, die aus Phosphor und Sauerstoff besteht, und wenn sie durch Schwefelsäure aus Knochen geschieden worden ist, noch einen Antheil phosphorsauren und schwefelsauren Kalk enthält, zur Darstellung des Phosphors mit Kohle im heftig glühenden Zustande in Berührung kommt, so erfolgt durch Einwirkung des Kohlenstoffs der Kohle auf den Sauerstoff der Phosphorsäure Entziehung des Sauerstoffs, dadurch Bildung von kohlenstoffsaurem Gas und Freywerdung des Phosphors, welcher nun durch den Wärmestoff ausgedehnt in die Vorlage oder in den Retortenhals entweicht, und nach erfolgtem Abkühlen in das vorgeschlagene Wasser untertaucht. Während der Entwickelung des Phosphors entsteht nicht nur das schon genannte kohlenstoffsaure Gas, sondern auch noch ein anderes von Trommsdorff entdecktes, sich dabey aus dem, einen Bestandtheil der Kohle vorher ausmachenden Wasserstoffe, einem Antheil Phosphor und aus etwas Kohlenstoff bildendes Gas, phosphorhaltiges Kohlen-Wasserstoffgas; welche Gasarten den Apparat aus einander sprengen könnten, wenn ihnen kein Ausweg durch die eingeküttete Glasröhre gelassen würde. In der Retorte selbst bleiben die der

Phosphorsäure beygemischt gewesenen Verbindungen von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kalk und etwas Kohle zurück.

§. 24.

Beschreibung der Eigenschaften des Phosphors.

Der Phosphor ist eine einfache, durchscheinende, weissgelbliche Substanz, die im Handel gewöhnlich in dünnen Stängelchen von Pfeifenstielsdicke vorkommt, und welche, lange im Wasser aufbewahrt, auf der Oberfläche mit einem weissen Oxyde bedeckt und dadurch undurchsichtig wird. Er hat eine Consistenz beynahe wie Wachs, und läfst sich wie dieses schneiden und zerstücken. Seine Eigenschwere ist 1,770. Er ist im Wasser unauflöslich, nur verändert dieses ihn durch den Einfluss des Lichts auf die beschriebene Art auf seiner Oberfläche; dagegen ist er in fetten und ätherischen Oelen, im absoluten Alkohol und den Aetherarten etwas auflöslich, und bildet damit leuchtende Gemische; weit auflöslicher aber ist er im Schwefelalkohol, nach Lampadius. Er schmilzt bey einer Temperatur, die geringer als die des siedenden Wassers ist, und schon bey der gewöhnlichen Temperatur (14° Reaumur) dampft und leuchtet er an der atmosphärischen Luft, indem er den Sauerstoff daraus anzieht und damit phosphorige Säure bildet, die sich theils in Dämpfen in der Luft zerstreuet, theils durch Anziehung von Wasser aus der Luft einen flüssigen Zustand annimmt, und dabey knoblauchartig riecht. Bey einer stärkeren Erhitzung (30 Grad Reaum.) entzündet er sich endlich mit lebhafter Flamme, und vereinigt sich dabey mit dem Sauerstoffe der Luft zur Phosphorsäure, zum Theil aber auch zur phosphorigen Säure; und geschah die Entzündung im eingeschlossenen Raume mit einer geringen Menge Luft, so bildet sich ein braunes Phosphoroxyd, welches sich nach dem Erkalten an der Luft ohne Erwärmung von selbst entzündet, und die Grundlage eini-

ger Arten Phosphorfeuerzeuge ausmacht. In Wasserstoffgas gelöst, bildet er das sich von selbst entzündende Phosphorwasserstoffgas. Mit vielen Metallen vereinigt sich der Phosphor zu Phosphormetallen und mit den Alkalien zu Phosphoralkalien.

§. 25.

Prüfungsmethode des Phosphors auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Der Phosphor soll im Handel bisweilen mit Schwefel, mit welchem er sich bey einem gewissen Verhältnisse selbst durch bloſses Drücken vereinigen läſst, verfälscht vorkommen. Eine solche Verfälschung würde man, wenn sie bedeutend wäre, schon durch eine gröſsere Härte und eine dunklere Farbe des Phosphors erkennen, sich aber bestimmter davon überzeugen, wenn man etwas eines solchen Phosphors mit 3—4 Mahl so viel reiner concentrirter Aetzkalilauge in einem Glase so lange siedend erhitzte, bis aller Phosphor verschwunden wäre. Hierbey wird sich der Phosphor zum Theil mit dem Wasserstoffe eines Theils Wasser, welches er in Berührung mit Aetzkali leicht zerlegt, zum Phosphorwasserstoffgas vereinigen, das bey Berührung mit der Luft sich entzündet; der Schwefel aber bis auf einen geringen Theil, welcher sich mit dem Phosphorwasserstoffgas verflüchtigt, nebst 1 Theile des durch den Sauerstoff des Wassers zur Phosphorsäure gewordenen Phosphors, wird sich mit dem Aetzkali verbinden, aus welchem er durch Salzsäure als Schwefelmilch und als Schwefelwasserstoffgas geschieden werden kann. Auch durch behutsames Sieden eines solchen Phosphors mit 12—16 Mahl so viel eines Gemisches aus gleichen Theilen mäſsig concentrirter Salpetersäure und Salzsäure in einer gläsernen Retorte bis zur Verwandlung in Säure, Vermischung des mit 20 Mahl so viel destillirtem Wasser verdünnten sauren Rückstandes mit etwas ei-

einer Auflösung von salzsaurem Baryt, wobey bey einem Ueberschuss an freyer Säure, wenn lauter reine Phosphorsäure zugegen ist, kein oder doch ein in Salzsäure leicht auflöslicher Niederschlag, bey gegenwärtiger Schwefelsäure aber einer aus in Säuren unauflöslichem schwefelsauren Baryt entsteht, aus dessen Bestandtheilen man durch Berechnung auch die Grösse der Statt gefundenen Beymischung vom Schwefel beym Phosphor erfahren kann, läst sich die Prüfung des Phosphors auf Schwefelbeymischung anstellen.

b) Vom Schwefel.

(*Sulphur.*)

§. 26.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der Schwefel war schon von den ältesten Zeiten her bekannt, weil ihn die Natur an vielen Orten der Erde im freyen, gediegenen Zustande hingelegt hat.

M. s. Plinius Lib. XXXV. Cap. 15., welcher Autor im ersten Jahrhundert nach Christi Geburt lebte.

§. 27.

Gewinnungsart des Schwefels.

Der Schwefel kommt häufig im gediegenen Zustande in der Natur vor, vorzüglich in solchen Gegenden, wo sich feuerspeyende Berge befinden oder befanden, wie in Neapel, Sicilien, Peru, Mexico, Kamtschatka u. s. f., und heisst natürlicher Schwefel, gediegener und Jungfernschwefel. Noch häufiger aber findet er sich mit Metallen verbunden (Schwefelkiese, Schwefelmetalle), aus welchen er durch Erhitzung in Retorten abgeschieden, und wozu vorzüglich der Kupferkies, aus Kupfer und Schwefel, und der Schwefelkies, aus Eisen und Schwefel, ange-

wendet wird. Der Schwefel kann ſonach bloſs aus Verbindungen, welche die Natur bildete, abgeſchieden, aber nicht zuſammengeſetzt werden, weil er einfach oder bis jetzt noch unzerlegt iſt. Jene Abſcheidung iſt nicht Sache des Apothekers, ſondern der Hüttenarbeiter auf eigenen Schwefelhütten. Zu bemerken iſt es indeſſen noch, 1) daſs zur Abſcheidung des Schwefels aus den Schwefelmetallen nur die ſogenannten Kieſe angewendet werden können, mit welchem Namen man die mit Schwefel überſetzten Schwefelmetalle belegt; 2) daſs der Schwefel nie ganz durchs Erhitzen von dem Metalle, womit er verbunden iſt, getrennt werden könne, ſondern daſs das rückſtändige Metall mit einem Antheile Schwefel verbunden bleibe, ſelbſt bey der ſtärkſten Erhitzung.

§. 28.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Schwefels.

Der Schwefel iſt ein feſter, ſehr ſpröder Körper von eigenthümlich gelber Farbe, der im Handel in ſtangenförmigen Bruchſtücken vorkommt, in Octaëdern, Nadeln und Blättern zu kryſtalliſiren fähig iſt, und einen muſchligen, fett glänzenden Bruch zeigt. Er beſitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geſchmack, jedoch beide nur in einem geringen Grade, und erſterer iſt ſogar erſt nach einem vorhergegangenen Reiben bemerkbar. Seine Eigenſchwere iſt 1,990. Er ſchmilzt bey einer etwas höhern Temperatur, als die des ſiedenden Waſſers iſt (faſt 90° Reaumur). Der bey mäſsiger Hitze geſchmolzene Schwefel iſt hellgelb und leicht flieſsend, nimmt aber bey ſtärkerer Hitze eine braunrothe Farbe und zähere Beſchaffenheit an, welche beide Eigenſchaften ſich jedoch beym Erkalten wieder verlieren. Bey einer ſolchen Erhitzung und darüber fängt der Schwefel an, ſich in Dämpfen zu verflüchtigen, die ſich an einem kalten Orte zu lockerem Schwefel (S c h w e f e l b l u m e n) wieder verdichten. Jedoch wird auch

bey ſtarker Erhitzung der Schwefel aus kleinen Retorten im flüſſigen braunrothen Zuſtande übergetrieben, wo er alsdann beym Erkalten in oben beſchriebenen Kryſtallen anſchieſst. Wird der Schwefel beym freyen Zutritt der Luft ſtärker erhitzt, ſo entzündet er ſich und verbrennt, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, mit blauer Flamme und ſaurem erſtickenden Dunſte, der aus der Verbindung des Schwefels mit Sauerſtoff entſteht, und ſchwefelige Säure iſt. Bey eben dem Grade der Erhitzung in Sauerſtoffgas brennt der Schwefel mehr weiſs, und bildet mit dem Sauerſtoffe Schwefelſäure. Im Waſſer iſt der Schwefel unauflöslich. Von fetten und ätheriſchen Oelen wird er hingegen reichlicher aufgelöſt, womit er die Schwefelbalſame bildet; auch im abſoluten Alkohol und Aether iſt er nicht ganz unauflöslich. Uebrigens vereinigt er ſich mit den Alkalien zu Schwefelalkalien, mit den mehreſten Metallen zu Schwefelmetallen, und mit dem Waſſerſtoffe zu Schwefelwaſſerſtoff.

§. 29.

Prüfungsmethode des Schwefels auf mögliche Verunreinigungen.

Der Schwefel kommt im Handel bisweilen arſenikhaltig vor, in welchem Zuſtande ſich ſeine Farbe ins Hochgelbe ziehen ſoll; jedoch iſt dieſes nur bey einer Beymiſchung von gröſsern Quantitäten der Fall, bey einer geringern Beymiſchung aber nicht. Um ſich im Fall eines Verdachts von einer Arſenikbeymiſchung beym Schwefel beſtimmt zu überzeugen, ſo verfährt man am beſten nach Richter's Vorſchrift folgender Maaſsen: Man vermengt genau 1 Theil (100 Gran) des zu prüfenden Schwefels mit 4 Theilen (400 Gran) völlig reinem Salpeter, verpufft dieſes Gemenge allmählig in einem glühenden porcellanenen oder glaſurirten heſſiſchen Schmelztiegel, löſt den ſalzigen Rückſtand mit 8 Theilen deſtillirtem Waſſer auf, neutraliſirt die Auf-

löſung, wenn ſie alkaliſch iſt, mit ganz reiner Eſſig- oder Salpeterſäure, und gieſst nun zu der Auflöſung eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Silber. War der Schwefel arſenikhaltig, und enthielt folglich die Auflöſung Arſenikſäure, ſo wird entweder gleich oder nach einiger Zeit ein brauner Niederſchlag von arſenikſaurem Silber entſtehen, aus welchem ſich durchs Glühen mit etwas Kohlenpulver in einem Retortchen oder kleinen Medicinglaſe der Arſenik wird abſcheiden, und entweder als arſenige Säure (Arſenikoxyd; weiſses Arſenik) oder Arſenikmetall wird darſtellen laſſen.

Vierte Abtheilung.

Von den oxygenirbaren und oxydirbaren metallischen Stoffen. (Metalle.)

a) Vom Golde.

(*Aurum.*)

§. 30.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Gold ist eins der am längsten bekannten Metalle; schon die Aegypter, Hebräer, Chaldäer, Phönicier und mehrere andere Nationen kannten es.

M. s. unter andern Stellen der Bibel 2tes B. Mose Cap. 11. v. 2. und die Anführungen vieler profanen Schriftsteller der Griechen und Römer.

§. 31.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Gold ist ein metallischer Körper, der in der Natur beynahe nur allein im gediegenen Zustande, entweder rein oder mit Silber, Tellur, Kupfer, Platin u. s. f. gemischt vorkommt. Seine Reinigung und Scheidung von den übrigen Metallen ist Gegenstand einer Hüttenarbeit und geschieht durchs Schmelzen mit Schwefelspiessglanz und durchs Abtreiben. Vom Silber und Kupfer, mit welchen es zum öftersten verbunden vorkommt, läfst es sich auch folgender Maafsen gereinigt darstellen: Man schmelze 1 Theil eines solchen Goldes mit 4 Theilen reinem Silber zusammen, körne das Metallgemisch im geschmolzenen Zustande durchs Schütteln, oder schlage es zu dünnen Blechen, welche man mit 3—4 Mahl so viel, oder allmählig mit so viel

reiner mäſsig ſtarker Salpeterſäure übergieſst, bis zuletzt durch Beyhülfe von etwas Wärme alles, bis auf das in Pulverform zurückbleibende Gold, aufgelöſt iſt. Dieſes waſche man zu verſchiedenen Mahlen mit deſtillirtem Waſſer aus, und trockne es behutſam. Aus den ſilberhaltigen Flüſſigkeiten, die auch das im Golde gegenwärtige Kupfer enthalten, kann das Silber durch eine Auflöſung von Kochſalz zum Hornſilber niedergeſchlagen, ſolches ausgewaſchen, und in glühendes Kali zur Abſcheidung der Salzſäure und Reduction des Silbers getragen werden. Das Kupfer bleibt dabey in der Auflöſung. Sollte man das von Silber und Kupfer gereinigte Gold noch kupferhaltig glauben, ſo kann ſolches in 2 Theilen eines Gemiſches aus reiner Salzſäure und Salpèterſäure (Königsſcheidewaſſer) aufgelöſt, und mit einer concentrirten Auflöſung von reinem grünen Eiſenvitriol vermiſcht werden, wodurch das Gold reguliniſch in Pulverform niedergeſchlagen wird, und das Kupfer aufgelöſt bleibt. Das gereinigte Gold ſelbſt kann mit reinem Waſſer wohl ausgewaſchen und ſchwach geglühet zum beliebigen Gebrauch aufbewahrt werden.

§. 32.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Reinigung des Goldes.

Da das Gold von der Salpeterſäure, ſelbſt der concentrirteſten, nicht aufgelöſt wird, das Silber in der Vereinigung mit Golde aber nur dann, wenn es mit ihm in einem Verhältniſſe wie 4 : 1 gemiſcht iſt; ſo muſs ein ſolches Gold mit 4 Theilen Silber geſchmolzen werden, worauf denn nur allein das Silber mit dem vorhandenen Kupfer von der Salpeterſäure aufgelöſt wird, und das Gold rein und pulverig zurückbleibt. Bey der Auflöſung des Goldes in Königsſcheidewaſſer, und der Niederſchlagung durch grünes ſchwefelſaures Eiſen, bewirkt dieſes durch Anziehung des Sauerſtoffs, wobey

es in rothes fchwefelfaures Eifen übergeht, die Desoxydation des Goldes und Niederfchlagung deffelben im regulinifchen Zuftande. Das in der Auflöfung zurückbleibende Kupfer läfst fich durch Berührung mit blankem Eifen aus derfelben darftellen. Die Abfcheidung des Silbers vom Golde auf die erft befagte Weife, heifst die Scheidung oder Reinigung des Goldes vom Silber durch die Quart.

§. 33.

Befchreibung der Eigenfchaften des Goldes.

Das Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe und zugleich einen ziemlich metallifchen Glanz, ferner ein vollkommen dichtes Gefüge, und eine Neigung, fich beym Erkalten nach dem Schmelzen in Octaëdern zu kryftallifiren. Es ift in dünnen Blättchen unvollkommen durchfichtig und zeigt eine fmaragdgrüne Farbe. Die Eigenfchwere des gehämmerten ift 19,361 und die des gefchmolzenen 19,258. Es hat eine etwas geringere Härte, Elafticität und Stärke des Zufammenhangs als das Silber, und übertrifft alle Metalle an Ductilität; denn es laffen fich Blättchen daraus fchlagen, die die Dicke eines $\frac{1}{282000}$ Zolls haben und 1 Gran Gold kann man zu einem 500 Fufs langen Drathe ausziehn. Es fchmilzt bey 32° Wedgewood und hat im Fluffe eine Aquamarinfarbe. Es ift im hohen Grade feuerbeftändig; nur im Brennpunkte grofser Gläfer, und in einem durch Sauerftoffgas verftärkten Feuer, fcheint es fich etwas zu verflüchtigen. Auch weifs man feit Kurzem, dafs die durch das Newman'fche Gebläfe hervorgebrachte Hitze das Gold verflüchtigen kann. An der Luft ift es vollkommen unveränderlich und noch weniger oxydabel als das Silber. Es wird nur durchs Verbrennen vermittelft des elektrifchen Funkens oxydirt, durch blofses Feuer, felbft das ftärkfte, aber nicht, in welchem erften Falle es ein purpurfarbenes Oxyd liefert. Das Waffer wird dadurch nicht zerfetzt. Unter

den Säuren wird es nur von der ſalpeterſauren Salzſäure und von Chlorin (oxygenirte Salzſäure) aufgelöſt. Schwefel und Kohlenſtoff gehen keine Verbindung damit ein, aber mit Phosphor iſt es einer Vereinigung fähig.

§. 34.

Prüfungsmethode des reinen Goldes auf mögliche Verunreinigungen.

Das Gold, welches in der Pharmacie heutiges Tages verwendet wird, wird entweder, jedoch ſelten, als Blattgold zur Vergoldung der Pillen, oder zur Bereitung des Knallgoldes, welches faſt gar nicht mehr als Arzneymittel gebräuchlich iſt, angewendet. Bey der erſten Anwendungsart kommt es allerdings darauf an, daſs das Gold kupferfrey ſey. Eine röthliche Farbe des Blattgoldes kann einen gegründeten Verdacht auf Beymiſchung von Kupfer erregen. Die Prüfungsmethode, wodurch ein ſolcher Verdacht näher beſtimmt werden kann, möchte wohl folgender Maaſsen am zweckmäſsigſten anzuſtellen ſeyn: Man löſe 1 Theil des zu prüfenden Goldes in 2 Theilen einer Miſchung aus gleichen Theilen mäſsig concentrirter Salzſäure und Salpeterſäure (Goldſcheidewaſſer) auf, verdünne die Auflöſung mit 4 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer, und ſchlage das Gold durch kupferfreyes, grünes, ſchwefelſaures Eiſenoxyd (Eiſenvitriol) daraus nieder. Die über dem Golde ſtehende Flüſſigkeit verdunſte man bis zur Trockne, gebe einige Tropfen Schwefelſäure hinzu, löſe das Ganze in 4 Theilen deſtillirten Waſſers auf und ſtelle eine blanke Eiſenſtange hinein. In kurzer Zeit wird ſolche bey der Gegenwart des Kupfers mit einer Kupferrinde überzogen werden, im Gegentheil aber die Abweſenheit des Kupfers anzeigen. Auch läſst ſich die Gegenwart des Kupfers im Golde dadurch darthun, daſs man zu einer Auflöſung des Goldes in Goldſcheidewaſſer Aetzammonium überſchüſſig zuſetzt, worauf ſich

über dem Goldniederſchlage die Flüſſigkeit, wenn Kupfer zugegen war, blau gefärbt zeigen wird. Jedoch iſt zu bemerken, daſs bey Anwendung des letzten Prüfungsmittels gar leicht Knallgold entſtehen kann; welches dem Unwiſſenden bey ſeiner Abſcheidung von der Flüſſigkeit und Trocknem gar leicht den empfindlichſten Nachtheil durchs Verknallen verurſachen kann.

b) Vom Silber.

(*Argentum.*)

§. 35.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Silber ſcheint eben ſo lange als das Gold bekannt und von den Menſchen auf mannigfaltige Weiſe benutzt worden zu ſeyn.

M. ſ. hierüber das oben (§. 30.) beym Golde angeführte Citat aus der Bibel.

§. 36.

Von deſſen Gewinnung und beſtem Verfahren, ſolches völlig rein darzuſtellen.

Die Natur liefert das Silber, dieſen gleichfalls einfachen metalliſchen Stoff, am häufigſten gediegen, und auch mit Schwefel vererzt (Glaserz); mit Queckſilber, Gold, Antimonium aber legirt, und mit Salzſäure zum Hornſilber verbunden, kommt es ſeltener vor. Seine Scheidung von andern Metallen und Beymiſchungen, wie auch ſeine Darſtellung in ganz reinem Zuſtande, iſt zwar ein Gegenſtand der Metallurgie; jedoch nicht ſelten iſt es auch eine Aufgabe der pharmaceutiſchen Chemie, aus mit Kupfer legirtem Silber ein völlig reines und feines Silber darzuſtellen. In dieſer Abſicht wird am beſten folgender Maaſsen verfahren: Man übergieſse das zerſtückte kupferhaltige Silber in einem

Kolben mit, dem Gewichte nach, 4 Mahl fo viel reiner Salpeterfäure von 1,200 bis 1,250 Eigenfchwere, laffe beides mit einander bis zur völligen Auflöfung in Berührung, und befördere diefelbe, wenn die Wirkung der Säure nicht lebhaft genug mehr ift, durchs Erwärmen des Kolbens im Sandbade. Erfolgt dadurch keine völlige Auflöfung des Silbers, oder ift die Wirkung nicht mehr lebhaft genug, fo giefse man das Flüffige ab, und nach Verhältnifs der Menge des ganzen Rückftandes gebe man aufs neue eine verhältnifsmäfsige Menge Salpeterfäure auf 1 oder 2 Mahl darauf, und erwärme unter den angeführten Umftänden das Gemifch. Hat man keine ganz von Salzfäure und Schwefelfäure befreyete Salpeterfäure, fo kann man auch eine folche unreine anwenden; jedoch mufs man dabey auf den entftehenden Niederfchlag von falzfaurem Silberoxyd (Hornfilber) Rückficht nehmen, und folchen nicht etwa als etwas Unreines wegwerfen, fondern auf die weiter unten anzuführende Art zur Silberabfcheidung benutzen. Die erhaltenen Auflöfungen des Silbers verdünne man nun mit 6 bis 8 Mahl fo viel deftillirtem Waffer in einem geräumigen Zuckerglafe oder Kolben und dergleichen, und fetze nun allmählig eine filtrirte Auflöfung des Kochfalzes (falzfaures Natron) in 3 bis 4 Theilen Waffer fo lange hinzu, bis kein weifser Niederfchlag mehr dadurch entfteht. Von diefem fondere man nach ruhigem Abfetzen die überftehende grün gefärbte Flüffigkeit, wafche ihn noch 2 bis 3 Mahl mit grofsen Portionen (16 bis 20 Mahl fo viel) Waffer aus, fammle ihn auf ein Filter und trockne ihn fehr fcharf. Ift diefes erfolgt, fo zerlege man ihn nach Bucholz Methode, indem man ihn allmählig in einen Tiegel, in welchem fich fo viel gereinigtes Potafchenkali (*Sal tartari*) im glühenden Flufs befindet, als der Niederfchlag völlig trocken wiegt, fo einträgt, dafs jede Portion des Niederfchlags in die Mitte der fliefsenden Maffe geworfen wird. Ift die Hineintragung vollendet, fo verftärke

man das Feuer ſo, daſs die abgeſchiedenen Silberkörner zuſammenfließen und ſich in eine Maſſe vereinigen können; worauf man alsdann durch mechaniſche Mittel und mehrmahliges Abwaſchen das Silber von jeder anhängenden Salzigkeit befreyen kann. Die erſten concentrirten Flüſſigkeiten, aus welchen durch Kochſalz das Silber abgeſchieden worden iſt, können am beſten auf Kupfervitriol und Salpeterſäure benutzt werden, wenn man ſie mit einer gehörigen Portion gereinigten, mit Waſſer verdünnten Rückſtande von der Liquor- oder Aetherbereitung in einem geräumigen Glaskolben oder einer Retorte vermiſcht, die Säure abdeſtillirt, die zu einer neuen Auflöſung von kupferhaltigem Silber benutzt werden kann, und den Rückſtand in genugſamem Waſſer auflöſt und ihn zum Kupfervitriol kryſtalliſiren läſst.

§. 37.

Noch ein anderes vortheilhaftes Verfahren, Silber vom Kupfer zu reinigen.

Auf die im vorigen Paragraph angeführte Verfahrungsart läſst ſich zwar das reinſte Silber darſtellen, jedoch iſt ſolche wegen der groſsen Menge dazu nöthiger Salpeterſäure etwas koſtbar. Bucholz hat daher ein anderes Verfahren angegeben, ſich auf eine wohlfeilere Art ein von Kupfer gröſstentheils gereinigtes Silber, das zu verſchiedenen chemiſchen Zwecken ſehr tauglich iſt, zu verſchaffen.

M. ſ. deſſen Almanach 1810. S. 102 u. f.

Dieſem zu Folge wird folgender Maaſsen verfahren: Man wiege die zur Abſcheidung des Silbers vom Kupfer beſtimmte Silbermaſſe (verrufene kupferhaltige Silbermünzen), zerſtücke ſie, zur ſchnellern Auflöſung und möglichſten Erſparung an Säure, durchs Zerſchneiden, Zerraſpeln, Feilen oder Körnen ſo fein als möglich, gebe ſie hierauf in einen möglichſt von Eiſenflecken freyen, dichten, wenn es ſeyn kann, glaſurirten heſſiſchen

Schmelztiegel, deſſen innerer Raum ſo groſs iſt, daſs er nur zu einem Viertel oder zur Hälfte von den darin zu bearbeitenden Stoffen angefüllt wird. Auf die fein zerſtückte Metallmaſſe ſchütte man nun anfänglich 4 Theile, durch Verdünnung mit der Hälfte Waſſer und durchs Filtriren durchs Glas, gereinigten Liquor-Rückſtand; oder findet man das Reinigen zu beſchwerlich und achtet man etwas Liquor-Rückſtand nicht, der durch die Einwirkung der damit vermengten kohligen Theilchen auf die Schwefelſäure, in der Hitze in ſchwefelige Säure verwandelt, und folglich zur Wirkung auf die Metallmaſſe unbrauchbar wird: ſo wende man dazu nur den etwas verdünnten und zum gröbſten durch ruhiges Abſetzen und Coliren durch Hede von den kohligen Theilen befreyeten Rückſtand des Liquors an. Jetzt umlege man den Tiegel mit wenigen Kohlen, jedoch ſo, daſs ſie hinreichend zur Herbeyführung und Unterhaltung des Siedens der ganzen Maſſe ſind, wodurch anfangs bloſs die noch beym Liquor-Rückſtande befindlichen flüchtigen Stoffe, als der Weingeiſt, Aether, Weinöl und ein Theil Waſſer ſich verflüchtigen werden, bis das Waſſer mit der Schwefelſäure des Liquor-Rückſtandes in ein zur Auflöſung der Metallmaſſe ſchickliches Verhältniſs getreten iſt. Bey dieſem Zeitpunkt findet ein ſtärkeres Aufſchäumen der Maſſe Statt, das eben durch die Entwickelung der ſchwefligen Säure bewirkt wird, und den Gebrauch eines geräumigen Gefäſses zur Behandlung der angeführten Stoffe nöthig macht; zugleich aber erfolgt auch die Auflöſung des Kupfers und Silbers. Hört die Entwickelung der ſchwefeligen Säure auf, ſo ſetzt man allmählig und behutſam wieder etwas Waſſer zu, bis ſich die kaum angeführten Erſcheinungen des Aufſchäumens, als Zeichen der erfolgenden Auflöſung bey fortdauernder Erhitzung, wieder bemerken laſſen. Dieſes wiederholt man ſo oft, als noch dieſelben Umſtände eintreten. Iſt bey verwendeter Säure noch nicht ſämmtliche Metallmaſſe in ſchwefelſaures

Kupfer und Silber verwandelt worden, so setze man aufs neue 2 Theile des verdünnten Liquor-Rückstandes auf 1 Theil des in Arbeit genommenen Kupfersilbers hinzu, und verfahre wie vorher, bis die Auflösung der Metallmasse vollendet ist. Zur Auflösung eines Theils Kupfersilber aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theile Silber habe ich 4 bis $4\frac{1}{2}$ Theile unverdünnten Liquor-Rückstand nöthig gehabt. Zur Zersetzung des entstandenen Gemenges aus schwefelsaurem Kupfer und Silber und zur Scheidung des Silbers und Kupfervitriols daraus, bringe man nun eine hinreichende Menge Wasser (auf 1 Theil des aufgelösten Metalls etwa 12 Theile) in einem starken kupfernen Kessel zum Sieden, und stelle oder lege den Tiegel nebst Inhalt hinein, halte mit dem Sieden so lange an, bis alle Salzmasse aufgelöst und das Silber durch Zerlegung vermittelst der Kupferwände des Kessels aus dem schwefelsauren Silber sämmtlich abgeschieden worden ist. Dieses ist der Fall, wenn man etwas der filtrirten blauen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure vermischt, und sich keine käseartige Flocken von salzsaurem Silber ausscheiden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so sondere man das abgeschiedene Silber durchs Filtriren und Auslaugen vom schwefelsauren Kupfer, durchs Reiben und Abschwemmen aber von den kohligen Theilen des Liquor-Rückstandes, worauf man nun das getrocknete Silber entweder durchs Schmelzen mit etwas Salpeter, oder durch bloſses Ausglühen von dem noch anhängenden kohligen Stoffe befreyt. Die vom Silber abgeschiedenen, das schwefelsaure Kupfer enthaltenden, Flüssigkeiten aber können nun durch wiederholtes Verdunsten und Abkühlen zur Abscheidung des schwefelsauren Kupfers behandelt werden. Da man zu dieser Abscheidung des Silbers keine Schwefelsäure kauft, sondern den wohlfeilen Liquor-Rückstand benutzt, dabey noch schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol) erhält; so ist diese zuletzt angeführte Darstellungsart gewiſs sehr vortheilhaft; nur daſs das dadurch

gewonnene Silber noch einen geringen Kupfergehalt enthält.

§. 38.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den vorstehenden zwey Darstellungsmethoden eines reinen Silbers.

Bey der zuerst angeführten Darstellungsmethode eines reinen Silbers ist der Vorgang folgender: In der durch die Salpetersäure bewirkten Auflösung der beiden Metalle, des Kupfers und Silbers, erfolgt durch den Zusatz von salzsaurem Natron (Kochsalz) eine Austauschung der Bestandtheile, die durch die Salzsäure und das Silber, welche sich mit einander zu dem schwer auflöslichen salzsauren Silberoxyd vereinigen, eingeleitet wird, und worauf sich als Folge das Natron des salzsauren Natrons mit der Salpetersäure des salpetersauren Silbers zum salpetersauren Natron vereinigt, welches Salz, nebst dem salpeter- und salzsauren Kupfer, aufgelöst bleibt. Durchs Abwaschen und Filtriren läſst sich daher bequem das schwer auflösliche salzsaure Silberoxyd von den andern auflöslichen Salzen trennen. Beym Eintragen desselben in die glühend geflossene Kalimasse wird durch das Kali die Salzsäure angezogen, wodurch salzsaures Kali entsteht; gleichzeitig wird durch Hülfe der Glühhitze der Sauerstoff des Silberoxyds abgeschieden und in Gas verwandelt, welches entweicht, und das wiederhergestellte regulinische Silber senkt sich wegen seiner Schwere am Boden des Tiegels in der flüssigen Salzmasse nieder, wo sich alsdann die kleinern Massen zu einer gröſsern vereinigen. Die völlige Austrocknung des salzsauren Silberoxyds vor dem Eintragen in das glühend flüssige Kali ist deshalb nöthig, weil ohne diese Vorsicht gar leicht, durch die sich beym Eintauchen des feuchten salzsauren Silberoxyds in die glühende Masse bildenden Wasserdämpfe, dasselbe zum gröſsten Nachtheil des Arbeiters umhergeschleudert werden könnte. Betreffend die Benutzung der kupferhaltigen Flüssigkeiten, aus welchen das salzsaure Silber-

oxyd geschieden worden, auf Kupfervitriol und Salpetersäure, durch Zerlegung mit Liquor-Rückstande, so wird solche durch folgende Grundsätze erklärt: Der Liquor Rückstand enthält bekanntlich eine grosse Menge unveränderter Schwefelsäure ausser den oben angeführten Stoffen; diese kann als nichts kostend angesehen und daher mit grossem Vortheil zu Trennung der Salpetersäure und Bildung von Kupfervitriol benutzt werden. Jene erfolgt durch die grössere Verwandtschaft der Schwefelsäure des Liquor-Rückstandes zu dem Kupferoxyde und dem Natron des in der Flüssigkeit befindlichen salpetersauren Kupfers und salpetersauren Natrons, und durch die vermittelst der Hitze bewirkte grössere Flüchtigkeit oder durch die Destillationsfähigkeit der Salpetersäure, wobey sich schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Natron bilden, die wegen ihrer verschiedenen Auflöslichkeit leicht von einander durchs Krystallisiren getrennt werden können. Eine starke Verdünnung des Liquor-Rückstandes ist bey dem beschriebenen Verfahren deshalb nothwendig, weil sonst leicht, durch die sich im zu concentrirten Zustande entwickelnde Salpetersäure, eine Entzündung der bisweilen noch beym Liquor- oder Aether-Rückstande befindlichen flüchtigen Stoffe, Aether, Weinöl und dergleichen erfolgen könnte, wie Bucholz einen solchen Fall noch vor einiger Zeit erfahren hat.

Was die Erklärung des Vorgangs bey der zweyten Darstellungsmethode eines reinen Silbers betrifft, so ist solche, wie folgt: Nach Bucholz Erfahrungen erfolgt durch eine mässig verdünnte Schwefelsäure, aus 1 Theil einer concentrirten von 1,896 Eigenschwere und $\frac{1}{2}$ Theil Wasser, eine lebhafte mit Entwickelung von schwefeliger Säure begleitete Auflösung des Kupfers, so dass 1 Theil (1,000) Kupfer durch Anwendung von $3\frac{3}{5}$ Theilen (3,600) Säure aufgelöst wird, und 1 Theil Silber wird durch noch nicht völlig so viel, als es selbst beträgt, concentrirte Schwefelsäure ohne Verdünnung

mit Waſſer durch Beyhülfe der Hitze aufgelöſt; beides folglich dadurch in ſchwefelſaures Kupfer und Silber verwandelt. Da nun hingegen eine ganz concentrirte oder eine zu verdünnte Schwefelſäure gar nicht auf das Kupfer wirkt, ſo wird alſo offenbar unter Vermittelung einer angemeſſenen Portion Waſſer und Wärme durch das Kupfer ein Antheil Schwefelſäure unvollkommen ſeines Sauerſtoffs beraubt und in ſchwefelige Säure (unvollkommene Schwefelſäure) verwandelt, wobey das Kupfer in Kupferoxyd übergeht, das von einer andern Portion unveränderter Schwefelſäure aufgelöſt und in ſchwefelſaures Kupfer verwandelt wird, welches derſelbe Fall mit dem Silber, nur ohne Beyhülfe des Waſſers, iſt. Derſelbe Erfolg findet nun auch Statt bey Behandlung des kupferhaltigen Silbers mit verdünntem Liquor - Rückſtande: es zeigt ſich Entwickelung von ſchwefeliger Säure und Auflöſung der genannten Metalle, ſobald der erforderliche Grad der Erhitzung vorhanden und die Säure durchs Verdunſten während des Siedens auf den gehörigen Grad der Verdünnung gekommen, und ſo lange, als jene angemeſſene Temperatur und die angemeſſene Portion Waſſer zugegen iſt. Deshalb muſs das Waſſer, wenn es verdunſtet und die Metallmaſſe noch nicht aufgelöſt worden iſt, wieder erſetzt, und, wenn Säure fehlen ſollte, auch dieſe wiederum hinzugefügt werden. Die Zerſetzung des in Schwefelſäure aufgelöſeten Kupferſilbers in ſchwefelſaures Kupfer und reines Silber erfolgt durch die Einwirkung des Kupfers des Keſſels, worin die Auflöſung behandelt wird, auf das Silberoxyd, deſſen Sauerſtoff es anzieht, wodurch das reguliniſche Silber mit einem geringen Kupfergehalte ausgeſchieden und das neu entſtandene Kupferoxyd dagegen in der Schwefelſäure aufgelöſt und in ſchwefelſaures Kupferoxyd verwandelt wird, welches mit dem in der Auflöſung befindlichen, durchs Filtriren, Verdunſten und Kryſtalliſiren in reinen, dieſem Salze eigenthümlichen, Kryſtallen dargeſtellt wird.

§. 39.

Beschreibung der Eigenschaften des Silbers.

Das Silber besitzt eine eigene, sehr hellweiſse Farbe, und einen sehr starken Metallglanz. Es hat ein dichtes Gefüge, krystallisirt beym langsamen Erkalten nach dem Schmelzen in Octaëdern; auch findet man häufig farrenkrautartige oder federartige Figuren nach dem Erkalten auf seiner Oberfläche. Die Eigenschwere des geflossenen ist 10,478 und des gehämmerten 10,609. Seine Elasticität, Härte und Zusammenhang sind bedeutend. Es übertrifft, ausser dem ductileren Golde, alle Metalle an Ductilität; denn es läſst sich zu Blättchen von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke schlagen, und 1 Gran davon läſst sich zu einem 400 Fuſs langen Drathe ziehn. Es verbreitet einen sehr hellen Klang. Es schmilzt bey 25° Wedgewood oder 1000° Fahrenheit; aber nur durch die gröſste Hitze starker Brenngläser und vor dem Newman'schen Gebläse zeigt es sich flüchtig, wobey seine Dämpfe sich an kühlen Orten leicht wieder niederschlagen. Durch das gewöhnliche Feuer wird das Silber beym Zutritt der Luft nicht oxydirt oder verkalkt, wohl aber, wenn es in Blatt oder Drathform einem wirksamen elektrischen Funken ausgesetzt wird, wobey es mit grünlich weiſser Flamme brennt, und ein schmutzig olivengrünes Oxyd liefert, welches ein vollkommenes Oxyd des Silbers ist. Ausser diesem verbindet es sich noch mit dem Sauerstoff im unvollkommenen Zustande, wobey es bräunlich aussieht. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefel geht es Verbindungen ein. Eine solche Verbindung des Silbers mit Schwefel liefert uns die Natur im Glaserze. Auch der Phosphor und die mehresten Metalle verbinden sich mit ihm. Die Salpetersäure, salpetersaure Salzsäure und Chlorin (oxygenirte Salzsäure) greifen das Silber lebhaft an, auch die Schwefelsäure in der Hitze, so wie im letztern Falle die sehr concentrirte Salzsäure, jedoch letztere sehr schwach,

den Säuren wird es nur von der salpetersauren Salzsäure und von Chlorin (oxygenirte Salzsäure) aufgelöst. Schwefel und Kohlenstoff gehen keine Verbindung damit ein, aber mit Phosphor ist es einer Vereinigung fähig.

§. 34.

Prüfungsmethode des reinen Goldes auf mögliche Verunreinigungen.

Das Gold, welches in der Pharmacie heutiges Tages verwendet wird, wird entweder, jedoch selten, als Blattgold zur Vergoldung der Pillen, oder zur Bereitung des Knallgoldes, welches fast gar nicht mehr als Arzneymittel gebräuchlich ist, angewendet. Bey der ersten Anwendungsart kommt es allerdings darauf an, dafs das Gold kupferfrey sey. Eine röthliche Farbe des Blattgoldes kann einen gegründeten Verdacht auf Beymischung von Kupfer erregen. Die Prüfungsmethode, wodurch ein solcher Verdacht näher bestimmt werden kann, möchte wohl folgender Maafsen am zweckmäfsigsten anzustellen seyn: Man löse 1 Theil des zu prüfenden Goldes in 2 Theilen einer Mischung aus gleichen Theilen mäfsig concentrirter Salzsäure und Salpetersäure (Goldscheidewasser) auf, verdünne die Auflösung mit 4 Mahl so viel destillirtem Wasser, und schlage das Gold durch kupferfreyes, grünes, schwefelsaures Eisenoxyd (Eisenvitriol) daraus nieder. Die über dem Golde stehende Flüssigkeit verdunste man bis zur Trockne, gebe einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, löse das Ganze in 4 Theilen destillirten Wassers auf und stelle eine blanke Eisenstange hinein. In kurzer Zeit wird solche bey der Gegenwart des Kupfers mit einer Kupferrinde überzogen werden, im Gegentheil aber die Abwesenheit des Kupfers anzeigen. Auch läfst sich die Gegenwart des Kupfers im Golde dadurch darthun, dafs man zu einer Auflösung des Goldes in Goldscheidewasser Aetzammonium überschüssig zusetzt, worauf sich

über dem Goldniederſchlage die Flüſſigkeit, wenn Kupfer zugegen war, blau gefärbt zeigen wird. Jedoch iſt zu bemerken, daſs bey Anwendung des letzten Prüfungsmittels gar leicht Knallgold entſtehen kann; welches dem Unwiſſenden bey ſeiner Abſcheidung von der Flüſſigkeit und Trocknem gar leicht den empfindlichſten Nachtheil durchs Verknallen verurſachen kann.

b) Vom Silber.

(*Argentum.*)

§. 35.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Silber ſcheint eben ſo lange als das Gold bekannt und von den Menſchen auf mannigfaltige Weiſe benutzt worden zu ſeyn.

M. ſ. hierüber das oben (§. 30.) beym Golde angeführte Citat aus der Bibel.

§. 36.

Von deſſen Gewinnung und beſtem Verfahren, ſolches völlig rein darzuſtellen.

Die Natur liefert das Silber, dieſen gleichfalls einfachen metalliſchen Stoff, am häufigſten gediegen, und auch mit Schwefel vererzt (Glaserz); mit Queckſilber, Gold, Antimonium aber legirt, und mit Salzſäure zum Hornſilher verbunden, kommt es ſeltener vor. Seine Scheidung von andern Metallen und Beymiſchungen, wie auch ſeine Darſtellung in ganz reinem Zuſtande, iſt zwar ein Gegenſtand der Metallurgie; jedoch nicht ſelten iſt es auch eine Aufgabe der pharmaceutiſchen Chemie, aus mit Kupfer legirtem Silber ein völlig reines und feines Silber darzuſtellen. In dieſer Abſicht wird am beſten folgender Maaſsen verfahren: Man übergieſse das zerſtückte kupferhaltige Silber in einem

Silber amalgamirt als Silberamalgam, mit Schwefel verbunden, als Zinnober und Queckfilberlebererz und mit Salzfäure vereinigt, als Queckfilberhornerz gefunden. Die Trennung von diefen Beymifchungen ift Gegenftand eigener metallurgifcher Arbeiten; jedoch dem ausgefchiedenen Queckfilber den höchften Grad der Reinheit zu geben, das ift Sache der Chemiker und Pharmaceuten. Um diefen Zweck zu erreichen, verfahre man wie folgt: In eine ½ bis 1 Pfund Waffer zu halten fähige Retorte von gutem ftarken, nicht knöterigen Glafe gebe man fo viel zu reinigendes Queckfilber, dafs folche bis auf ein Paar Finger breit vom Retortenhalfe davon angefüllt wird, lege fie ins Sandbad und zwar fo, dafs ohngefähr nur ½ Finger breit feiner Sand am Boden der Sandkapelle übrig bleibt und fie bis an den Retortenhals im Sande, und letzterer, zum leichtern Abfliefsen des fich dort anfammelnden Queckfilbers in die Vorlage, möglichft nach vorn geneigt liegt. Jetzt lege man eine mit Waffer halb angefüllte Vorlage vor, ftelle fie fo, dafs die Mündung des Retortenhalfes beynahe über der Wafferfläche befindlich ift, und umwickle die Fugen mit etwas Papier zur Abhaltung von Staub und Schmutz. Hierauf nun gebe man endlich allmählig zu verftärkendes Feuer, bis das Queckfilber überzugehen anfängt, bey welchem Grade es nicht nur unterhalten, fondern auch noch fo lange etwas verftärkt werden mufs, bis alles Queckfilber übergegangen ift, welches alsdann auf eine fchickliche Weife ausgegoffen und vom Waffer befreyt werden kann. Auf diefe Art kann man in einem Tage 10 bis 12 Pfund Queckfilber übertreiben. Gröfsere Portionen auf einmahl in einer Glasretorte zu bearbeiten, dürfte wegen der Schwere des Queckfilbers, durch welche gar leicht beym Sieden deffelben eine Zertrümmerung der Retorte erfolgen könnte, nicht rathfam feyn. In der Retorte werden Schmutz und mögliche Verunreinigungen oder Verfälfchungen zurückbleiben.

man das Feuer fo, dafs die abgefchiedenen Silberkörner zufammenfliefsen und fich in eine Maffe vereinigen können; worauf man alsdann durch mechanifche Mittel und mehrmahliges Abwafchen das Silber von jeder anhängenden Salzigkeit befreyen kann. Die erften concentrirten Flüffigkeiten, aus welchen durch Kochfalz das Silber abgefchieden worden ift, können am beften auf Kupfervitriol und Salpeterfäure benutzt werden, wenn man fie mit einer gehörigen Portion gereinigten, mit Waffer verdünnten Rückftande von der Liquor- oder Aetherbereitung in einem geräumigen Glaskolben oder einer Retorte vermifcht, die Säure abdeftillirt, die zu einer neuen Auflöfung von kupferhaltigem Silber benutzt werden kann, und den Rückftand in genugfamem Waffer auflöft und ihn zum Kupfervitriol kryftallifiren läfst.

§. 37.

Noch ein anderes vortheilhaftes Verfahren, Silber vom Kupfer zu reinigen.

Auf die im vorigen Paragraph angeführte Verfahrungsart läfst fich zwar das reinfte Silber darftellen, jedoch ift folche wegen der grofsen Menge dazu nöthiger Salpeterfäure etwas koftbar. Bucholz hat daher ein anderes Verfahren angegeben, fich auf eine wohlfeilere Art ein von Kupfer gröfstentheils gereinigtes Silber, das zu verfchiedenen chemifchen Zwecken fehr tauglich ift, zu verfchaffen.

M. f. deffen Almanach 1810. S. 102 u. f.

Diefem zu Folge wird folgender Maafsen verfahren: Man wiege die zur Abfcheidung des Silbers vom Kupfer beftimmte Silbermaffe (verrufene kupferhaltige Silbermünzen), zerftücke fie, zur fchnellern Auflöfung und möglichften Erfparung an Säure, durchs Zerfchneiden, Zerrafpeln, Feilen oder Körnen fo fein als möglich, gebe fie hierauf in einen möglichft von Eifenflecken freyen, dichten, wenn es feyn kann, glafurirten heffifchen

Schmelztiegel, deſſen innerer Raum ſo groſs iſt, daſs er nur zu einem Viertel oder zur Hälfte von den darin zu bearbeitenden Stoffen angefüllt wird. Auf die fein zerſtückte Metallmaſſe ſchütte man nun anfänglich 4 Theile, durch Verdünnung mit der Hälfte Waſſer und durchs Filtriren durchs Glas, gereinigten Liquor-Rückſtand; oder findet man das Reinigen zu beſchwerlich und achtet man etwas Liquor-Rückſtand nicht, der durch die Einwirkung der damit vermengten kohligen Theilchen auf die Schwefelſäure, in der Hitze in ſchwefelige Säure verwandelt, und folglich zur Wirkung auf die Metallmaſſe unbrauchbar wird: ſo wende man dazu nur den etwas verdünnten und zum gröbſten durch ruhiges Abſetzen und Coliren durch Hede von den kohligen Theilen befreyeten Rückſtand des Liquors an. Jetzt umlege man den Tiegel mit wenigen Kohlen, jedoch ſo, daſs ſie hinreichend zur Herbeyführung und Unterhaltung des Siedens der ganzen Maſſe ſind, wodurch anfangs bloſs die noch beym Liquor-Rückſtande befindlichen flüchtigen Stoffe, als der Weingeiſt, Aether, Weinöl und ein Theil Waſſer ſich verflüchtigen werden, bis das Waſſer mit der Schwefelſäure des Liquor-Rückſtandes in ein zur Auflöſung der Metallmaſſe ſchickliches Verhältniſs getreten iſt. Bey dieſem Zeitpunkt findet ein ſtärkeres Aufſchäumen der Maſſe Statt, das eben durch die Entwickelung der ſchwefligen Säure bewirkt wird, und den Gebrauch eines geräumigen Gefäſses zur Behandlung der angeführten Stoffe nöthig macht; zugleich aber erfolgt auch die Auflöſung des Kupfers und Silbers. Hört die Entwickelung der ſchwefeligen Säure auf, ſo ſetzt man allmählig und behutſam wieder etwas Waſſer zu, bis ſich die kaum angeführten Erſcheinungen des Aufſchäumens, als Zeichen der erfolgenden Auflöſung bey fortdauernder Erhitzung, wieder bemerken laſſen. Dieſes wiederholt man ſo oft, als noch dieſelben Umſtände eintreten. Iſt bey verwendeter Säure noch nicht ſämmtliche Metallmaſſe in ſchwefelſaures

Kupfer und Silber verwandelt worden, so setze man aufs neue 2 Theile des verdünnten Liquor-Rückstandes auf 1 Theil des in Arbeit genommenen Kupfersilbers hinzu, und verfahre wie vorher, bis die Auflösung der Metallmasse vollendet ist. Zur Auflösung eines Theils Kupfersilber aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theile Silber habe ich 4 bis 4½ Theile unverdünnten Liquor-Rückstand nöthig gehabt. Zur Zersetzung des entstandenen Gemenges aus schwefelsaurem Kupfer und Silber und zur Scheidung des Silbers und Kupfervitriols daraus, bringe man nun eine hinreichende Menge Wasser (auf 1 Theil des aufgelösten Metalls etwa 12 Theile) in einem starken kupfernen Kessel zum Sieden, und stelle oder lege den Tiegel nebst Inhalt hinein, halte mit dem Sieden so lange an, bis alle Salzmasse aufgelöst und das Silber durch Zerlegung vermittelst der Kupferwände des Kessels aus dem schwefelsauren Silber sämmtlich abgeschieden worden ist. Dieses ist der Fall, wenn man etwas der filtrirten blauen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure vermischt, und sich keine käseartige Flocken von salzsaurem Silber ausscheiden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so sondere man das abgeschiedene Silber durchs Filtriren und Auslaugen vom schwefelsauren Kupfer, durchs Reiben und Abschwemmen aber von den kohligen Theilen des Liquor-Rückstandes, worauf man nun das getrocknete Silber entweder durchs Schmelzen mit etwas Salpeter, oder durch bloſses Ausglühen von dem noch anhängenden kohligen Stoffe befreyt. Die vom Silber abgeschiedenen, das schwefelsaure Kupfer enthaltenden, Flüssigkeiten aber können nun durch wiederholtes Verdunsten und Abkühlen zur Abscheidung des schwefelsauren Kupfers behandelt werden. Da man zu dieser Abscheidung des Silbers keine Schwefelsäure kauft, sondern den wohlfeilen Liquor-Rückstand benutzt, dabey noch schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol) erhält; so ist diese zuletzt angeführte Darstellungsart gewiſs sehr vortheilhaft; nur daſs das dadurch

gewonnene Silber noch einen geringen Kupfergehalt enthält.

§. 38.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den vorstehenden zwey Darstellungsmethoden eines reinen Silbers.

Bey der zuerst angeführten Darstellungsmethode eines reinen Silbers ist der Vorgang folgender: In der durch die Salpetersäure bewirkten Auflösung der beiden Metalle, des Kupfers und Silbers, erfolgt durch den Zusatz von salzsaurem Natron (Kochsalz) eine Austauschung der Bestandtheile, die durch die Salzsäure und das Silber, welche sich mit einander zu dem schwer auflöslichen salzsauren Silberoxyd vereinigen, eingeleitet wird, und worauf sich als Folge das Natron des salzsauren Natrons mit der Salpetersäure des salpetersauren Silbers zum salpetersauren Natron vereinigt, welches Salz, nebst dem salpeter- und salzsauren Kupfer, aufgelöst bleibt. Durchs Abwaschen und Filtriren läſst sich daher bequem das schwer auflösliche salzsaure Silberoxyd von den andern auflöslichen Salzen trennen. Beym Eintragen desselben in die glühend geflossene Kalimasse wird durch das Kali die Salzsäure angezogen, wodurch salzsaures Kali entsteht; gleichzeitig wird durch Hülfe der Glühhitze der Sauerstoff des Silberoxyds abgeschieden und in Gas verwandelt, welches entweicht, und das wiederhergestellte regulinische Silber senkt sich wegen seiner Schwere am Boden des Tiegels in der flüssigen Salzmasse nieder, wo sich alsdann die kleinern Massen zu einer gröſsern vereinigen. Die völlige Austrocknung des salzsauren Silberoxyds vor dem Eintragen in das glühend flüssige Kali ist deshalb nöthig, weil ohne diese Vorsicht gar leicht, durch die sich beym Eintauchen des feuchten salzsauren Silberoxyds in die glühende Masse bildenden Wasserdämpfe, dasselbe zum gröſsten Nachtheil des Arbeiters umhergeschleudert werden könnte. Betreffend die Benutzung der kupferhaltigen Flüssigkeiten, aus welchen das salzsaure Silber-

oxyd geſchieden worden, auf Kupfervitriol und Salpeterſäure, durch Zerlegung mit Liquor-Rückſtande, ſo wird ſolche durch folgende Grundſätze erklärt: Der Liquor-Rückſtand enthält bekanntlich eine groſse Menge unveränderter Schwefelſäure auſser den oben angeführten Stoffen; dieſe kann als nichts koſtend angeſehen und daher mit groſsem Vortheil zu Trennung der Salpeterſäure und Bildung von Kupfervitriol benutzt werden. Jene erfolgt durch die gröſsere Verwandtſchaft der Schwefelſäure des Liquor-Rückſtandes zu dem Kupferoxyde und dem Natron des in der Flüſſigkeit befindlichen ſalpeterſauren Kupfers und ſalpeterſauren Natrons, und durch die vermittelſt der Hitze bewirkte gröſsere Flüchtigkeit oder durch die Deſtillationsfähigkeit der Salpeterſäure, wobey ſich ſchwefelſaures Kupfer und ſchwefelſaures Natron bilden, die wegen ihrer verſchiedenen Auflöslichkeit leicht von einander durchs Kryſtalliſiren getrennt werden können. Eine ſtarke Verdünnung des Liquor-Rückſtandes iſt bey dem beſchriebenen Verfahren deshalb nothwendig, weil ſonſt leicht, durch die ſich im zu concentrirten Zuſtande entwickelnde Salpeterſäure, eine Entzündung der bisweilen noch beym Liquor- oder Aether-Rückſtande befindlichen flüchtigen Stoffe, Aether, Weinöl und dergleichen erfolgen könnte, wie Bucholz einen ſolchen Fall noch vor einiger Zeit erfahren hat.

Was die Erklärung des Vorgangs bey der zweyten Darſtellungsmethode eines reinen Silbers betrifft, ſo iſt ſolche, wie folgt: Nach Bucholz Erfahrnngen erfolgt durch eine mäſsig verdünnte Schwefelſäure, aus 1 Theil einer concentrirten von 1,896 Eigenſchwere und $\frac{1}{2}$ Theil Waſſer, eine lebhafte mit Entwickelung von ſchwefeliger Säure begleitete Auflöſung des Kupfers, ſo daſs 1 Theil (1,000) Kupfer durch Anwendung von $3\frac{3}{5}$ Theilen (3,600) Säure aufgelöſt wird, und 1 Theil Silber wird durch noch nicht völlig ſo viel, als es ſelbſt beträgt, concentrirte Schwefelſäure ohne Verdünnung

mit Waſſer durch Beyhülfe der Hitze aufgelöſt; beides folglich dadurch in ſchwefelſaures Kupfer und Silber verwandelt. Da nun hingegen eine ganz concentrirte oder eine zu verdünnte Schwefelſäure gar nicht auf das Kupfer wirkt, ſo wird alſo offenbar unter Vermittelung einer angemeſſenen Portion Waſſer und Wärme durch das Kupfer ein Antheil Schwefelſäure unvollkommen ſeines Sauerſtoffs beraubt und in ſchwefelige Säure (unvollkommene Schwefelſäure) verwandelt, wobey das Kupfer in Kupferoxyd übergeht, das von einer andern Portion unveränderter Schwefelſäure aufgelöſt und in ſchwefelſaures Kupfer verwandelt wird, welches derſelbe Fall mit dem Silber, nur ohne Beyhülfe des Waſſers, iſt. Derſelbe Erfolg findet nun auch Statt bey Behandlung des kupferhaltigen Silbers mit verdünntem Liquor-Rückſtande: es zeigt ſich Entwickelung von ſchwefeliger Säure und Auflöſung der genannten Metalle, ſobald der erforderliche Grad der Erhitzung vorhanden und die Säure durchs Verdunſten während des Siedens auf den gehörigen Grad der Verdünnung gekommen, und ſo lange, als jene angemeſſene Temperatur und die angemeſſene Portion Waſſer zugegen iſt. Deshalb muſs das Waſſer, wenn es verdunſtet und die Metallmaſſe noch nicht aufgelöſt worden iſt, wieder erſetzt, und, wenn Säure fehlen ſollte, auch dieſe wiederum hinzugefügt werden. Die Zerſetzung des in Schwefelſäure aufgelöſeten Kupferſilbers in ſchwefelſaures Kupfer und reines Silber erfolgt durch die Einwirkung des Kupfers des Keſſels, worin die Auflöſung behandelt wird, auf das Silberoxyd, deſſen Sauerſtoff es anzieht, wodurch das reguliniſche Silber mit einem geringen Kupfergehalte ausgeſchieden und das neu entſtandene Kupferoxyd dagegen in der Schwefelſäure aufgelöſt und in ſchwefelſaures Kupferoxyd verwandelt wird, welches mit dem in der Auflöſung befindlichen, durchs Filtriren, Verdunſten und Kryſtalliſiren in reinen, dieſem Salze eigenthümlichen, Kryſtallen dargeſtellt wird.

§. 39.

§. 39.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Silbers.

Das Silber beſitzt eine eigene, ſehr hellweiſse Farbe, und einen ſehr ſtarken Metallglanz. Es hat ein dichtes Gefüge, kryſtalliſirt beym langſamen Erkalten nach dem Schmelzen in Octaëdern; auch findet man häufig farrenkrautartige oder federartige Figuren nach dem Erkalten auf ſeiner Oberfläche. Die Eigenſchwere des gefloſſenen iſt 10,478 und des gehämmerten 10,609. Seine Elaſticität, Härte und Zuſammenhang ſind bedeutend. Es übertrifft, auſser dem ductileren Golde, alle Metalle an Ductilität; denn es läſst ſich zu Blättchen von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke ſchlagen, und 1 Gran davon läſst ſich zu einem 400 Fuſs langen Drathe ziehn. Es verbreitet einen ſehr hellen Klang. Es ſchmilzt bey 25° Wedgewood oder 1000° Fahrenheit; aber nur durch die gröſste Hitze ſtarker Brenngläſer und vor dem Newman'ſchen Gebläſe zeigt es ſich flüchtig, wobey ſeine Dämpfe ſich an kühlen Orten leicht wieder niederſchlagen. Durch das gewöhnliche Feuer wird das Silber beym Zutritt der Luft nicht oxydirt oder verkalkt, wohl aber, wenn es in Blatt oder Drathform einem wirkſamen elektriſchen Funken ausgeſetzt wird, wobey es mit grünlich weiſser Flamme brennt, und ein ſchmutzig olivengrünes Oxyd liefert, welches ein vollkommenes Oxyd des Silbers iſt. Auſser dieſem verbindet es ſich noch mit dem Sauerſtoff im unvollkommenen Zuſtande, wobey es bräunlich ausſieht. Mit Schwefelwaſſerſtoff und Schwefel geht es Verbindungen ein. Eine ſolche Verbindung des Silbers mit Schwefel liefert uns die Natur im Glaserze. Auch der Phosphor und die mehreſten Metalle verbinden ſich mit ihm. Die Salpeterſäure, ſalpeterſaure Salzſäure und Chlorin (oxygenirte Salzſäure) greifen das Silber lebhaft an, auch die Schwefelſäure in der Hitze, ſo wie im letztern Falle die ſehr concentrirte Salzſäure, jedoch letztere ſehr ſchwach,

und bilden damit eigene ungefärbte Salze. Alkalien wirken so wenig darauf, wie auf das Gold. Auch das Wasser wird durch glühendes Silber nicht zerlegt.

§. 40.

Prüfung des Silbers auf mögliche Verunreinigungen.

Silber, welches man entweder als Blattsilber zur Versilberung der Pillen, oder sonst zu Arbeiten, zu welchen man ein reines Silber nöthig hat, anwenden will, und das man wegen seiner vom reinen Silber verschiedenen Farbe, Glanz, Härte und Klang für mit andern Metallen, als Kupfer, Zinn, Bley und Arsenik, verfälscht hält, läfst sich wohl am besten folgender Maafsen auf dergleichen Beymischungen prüfen: Man behandle 1 Theil davon mit 4 Theilen, oder so viel als nöthig ist, mäfsig concentrirter reiner Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere in einem Kölbchen oder Mixturglase bis zur völligen Auflösung, oder, findet solche nicht Statt, bis zur vollkommenen Aufschliefsung der Metallmasse. Findet erstere vollkommen Statt, ist die Auflösung wasserhell, zeigt sich durch eine Auflösung von schwefelsaurem Silber kein Niederschlag und mit in Ueberschufs zugesetztem Ammonium nach dem Filtriren keine bläuliche Farbe; so kann man das Silber als rein von Kupfer, Bley, Zinn und Arsenik ansehen. Ist gegentheils die Auflösung bläulich grün, mit Ammonium blau geworden und läfst sich durch blankes Eisen Kupfer absondern, so enthält sie Kupfer; entsteht durch schwefelsaures Silber ein weifser Niederschlag, so ist Bley dabey zu vermuthen; bleibt ein weifser pulveriger Rückstand beym Auflösen und entwickelt solcher beym Glühen in einem Schmelztiegelchen mit und ohne Kohlen keine knoblauchartig riechende Dämpfe, so ist Zinn ohne Arsenik beym Silber zugegen; so wie bey stattfindender Entwickelung solcher Dämpfe mit völliger Verflüchtigung Arsenik ohne Zinn, und ohne völlige Verflüchtigung Arsenik mit Zinn, dem Silber beygemischt war.

c) Vom Queckſilber.

(*Hydrargyrum. Mercurius.*)

§. 41.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Queckſilber iſt unter dem Namen *Mercurius* ſchon ſeit vielen Jahrhunderten bekannt, und ſehr wahrſcheinlich iſt es, daſs ſich deſſen ſchon die Alten (Griechen und Römer) zum Vergolden und zur Abſcheidung des Goldes von andern Metallen durch Amalgamation bedienten; jedoch laſſen ſich hierüber keine ganz beſtimmten Citate anführen. Inzwiſchen iſt ſo viel gewiſs, daſs ſchon Philippus Komikus, ein Schriftſteller, der zu Anfange der griechiſchen Monarchie lebte, und Ariſtoteles des Queckſilbers beſtimmt gedenken. Beide führen nämlich an, Dädalus, der mehrere Jahrhunderte früher lebte, habe ſchon das Queckſilber, das er von den Prieſtern zu Memphis in Aegypten erhalten habe, zur Belebung einer hölzernen Statue benutzt. Späterhin kannte auch Dioſcorides die Darſtellung des Queckſilbers, das er unter dem Namen Waſſerſilber (ὑδραργυρον) anführt, aus dem Zinnober. Auch Plinius und Vitruv, römiſche Schriftſteller des goldenen Zeitalters, beſchrieben deſſen Gewinnung aus dem Zinnober, obſchon noch unvollkommen, und kannten ſeine Anwendung zum Vergolden.

M. ſ. Ariſtoteles *de anima* Lib. I., ſ. deſſen *Meteorologia* LIV. 8. Dioſcorides *de materia medica* L. V. cap. 64. pag. 669. Plin. *hiſt. nat.* L. XXXIII. C. 41. Tom. III. p. 184. Vitruv. *de Architectura* Lib. VII.

§. 42.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Die Natur hat den metalliſchen Stoff, das Queckſilber, in mannigfaltigen Formen und Miſchungen hervorgehen laſſen; es wird im gediegenen Zuſtande, mit

Silber amalgamirt als Silberamalgam, mit Schwefel verbunden, als Zinnober und Queckſilberlebererz und mit Salzſäure vereinigt, als Queckſilberhornerz gefunden. Die Trennung von dieſen Beymiſchungen iſt Gegenſtand eigener metallurgiſcher Arbeiten; jedoch dem ausgeſchiedenen Queckſilber den höchſten Grad der Reinheit zu geben, das iſt Sache der Chemiker und Pharmaceuten. Um dieſen Zweck zu erreichen, verfahre man wie folgt: In eine $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund Waſſer zu halten fähige Retorte von gutem ſtarken, nicht knöterigen Glaſe gebe man ſo viel zu reinigendes Queckſilber, daſs ſolche bis auf ein Paar Finger breit vom Retortenhalſe davon angefüllt wird, lege ſie ins Sandbad und zwar ſo, daſs ohngefähr nur $\frac{1}{2}$ Finger breit feiner Sand am Boden der Sandkapelle übrig bleibt und ſie bis an den Retortenhals im Sande, und letzterer, zum leichtern Abflieſsen des ſich dort anſammelnden Queckſilbers in die Vorlage, möglichſt nach vorn geneigt liegt. Jetzt lege man eine mit Waſſer halb angefüllte Vorlage vor, ſtelle ſie ſo, daſs die Mündung des Retortenhalſes beynahe über der Waſſerfläche befindlich iſt, und umwickle die Fugen mit etwas Papier zur Abhaltung von Staub und Schmutz. Hierauf nun gebe man endlich allmählig zu verſtärkendes Feuer, bis das Queckſilber überzugehen anfängt, bey welchem Grade es nicht nur unterhalten, ſondern auch noch ſo lange etwas verſtärkt werden muſs, bis alles Queckſilber übergegangen iſt, welches alsdann auf eine ſchickliche Weiſe ausgegoſſen und vom Waſſer befreyt werden kann. Auf dieſe Art kann man in einem Tage 10 bis 12 Pfund Queckſilber übertreiben. Gröſsere Portionen auf einmahl in einer Glasretorte zu bearbeiten, dürfte wegen der Schwere des Queckſilbers, durch welche gar leicht beym Sieden deſſelben eine Zertrümmerung der Retorte erfolgen könnte, nicht rathſam seyn. In der Retorte werden Schmutz und mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen zurückbleiben.

§. 43.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Reinigung des Queckſilbers.

Kaum dürfte es nöthig ſeyn, über die Deſtillation des Queckſilbers eine Erklärung zu geben, da die Erſcheinungen dabey ſo unverwickelt ſind. Das Queckſilber wird durch die Hülfe der Wärme in Dämpfe verwandelt, in den Retortenhals oder auf die Oberfläche des vorgeſchlagenen Waſſers getrieben, und daſelbſt wieder verdichtet, worauf die entſtandenen Kügelchen des Queckſilbers in das Waſſer untertauchen, und ſich wieder zu einer gröſsern Maſſe vereinigen.

§. 44.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Queckſilbers.

Das Queckſilber iſt tropfbar-flüſſig und beſitzt eine ſilberweiſse Farbe und einen vorzüglichen metalliſchen Glanz. Es iſt auſserordentlich theilbar und läſst ſich deshalb durch die Poren von dichtem Leder, Holz und dergleichen drücken. Es benetzt die Finger nicht; iſt ohne Geruch und Geſchmack. Es gefriert bey $30\frac{1}{2}$ Grad Reaumur unter dem Gefrierpunkte, und kryſtalliſirt dabey, wie faſt alle Metalle, in Octaëdern, auch in Nadeln. Gefroren iſt es dehnbar, biegſam und läſst ſich ſchneiden und hämmern. Bey 655° Fahrenheit kommt es zum Sieden. Die Eigenſchwere des flüſſigen bey 47° Fahrenheit über dem Gefrierpunkte iſt 13,54, und des feſten bey 40° Fahrenheit unter dem Gefrierpunkte 15,61. Beym ruhigen Stehen an der Luft wird es nicht oxydirt oder roſtig, aber durch anhaltendes Schütteln in einem Gefäſse mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgaſe verwandelt es ſich in ein dunkelgraues Pulver (*Aethiops Mercurii per ſe*); durch mäſsiges Erhitzen bis ans dunkle Rothglühen dieſes Oxyds entſteht rothes Queckſilberoxyd, welches auch entſteht, wenn das Queckſilber auf gleiche Weiſe behutſam und anhal-

tend erhitzt wird. Das Queckſilber ſcheint ſich überhaupt mit Sauerſtoff in drey verſchiedenen Verhältniſſen zu ſchwarzem, gelbem und rothem Oxyde zu vereinigen. Das Waſſer wird vom Queckſilber nicht zerlegt. Salpeterſäure und Chlorin (oxydirte Salzſäure) löſen das Queckſilber leicht auf; weniger leicht, und nur unter Beyhülfe der Hitze, geſchieht es von der Schwefelſäure, von der Salzſäure aber gar nicht. Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff vereinigen ſich mit dem Queckſilber zu eigenen, noch zu beſchreibenden, Verbindungen. Mit den Metallen vereinigt es ſich mehr oder weniger leicht zu eigenen Verbindungen, die unter dem Namen Amalgame bekannt ſind.

§. 45.

Prüfungsmethode des Queckſilbers auf mögliche Verunreinigungen.

Um das im Handel vorkommende Queckſilber auf mögliche Verunreinigungen, auf Bley, Zinn und dergleichen zu prüfen, ſo darf man nur eine geringe Portion davon deſtilliren, oder, hält man dieſes für zu umſtändlich, in einem heſſiſchen Schmelztiegel unter der Eſſe, oder in freyer Luft, wo kein Menſch hinkommt, der durch die Queckſilberdämpfe Schaden nehmen könnte, verrauchen laſſen. Bleibt kein Rückſtand, ſo muſs das Queckſilber als rein angeſehen werden; gegentheils aber wird ſich aus einem Rückſtande auf die Verunreinigung des Queckſilbers und aus der Beſchaffenheit des Rückſtandes auf den Stoff, womit es verunreinigt iſt, ſchlieſsen laſſen.

d) Vom Kupfer.

(*Cuprum. Venus.*)

§. 46.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Nächſt dem Golde und Silber ſcheint das Kupfer dasjenige Metall geweſen zu ſeyn, welches die Menſchen am früheſten kannten; denn ehe man die Kunſt verſtand, Eiſen zu bearbeiten, wurde das Kupfer zur Darſtellung des Hausgeräths und der Waffen gebraucht. Daſs es die Aegypter, Hebräer und wahrſcheinlich auch die Griechen zu Moſes Zeiten ſchon gekannt und es wahrſcheinlich mit Zinn vermiſcht als Erz angewendet haben, iſt wohl keinem Zweifel unterworfen.

M. ſ. unter andern Stellen der Bibel das 2te Buch Moſe Cap. 27. V. 2 u. f., und mehrere Stellen der Homeriſchen Schriften, als *Iliados* XVIII. 474. 565. 592. 613. XXI. 592.

§. 47.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Kupfer wird häufig gediegen in der Natur gefunden, noch häufiger mit andern Stoffen vereinigt; ſo mit Sauerſtoff als Rothkupfererz, mit Schwefel, Arſenik, Eiſen, Spieſsglanz und andern Stoffen vererzt, als Kupferkies, Kupferglaserz, Fahlerz und Graugültigerz, und mit Säuren als Malachit, Kupferlaſur, Olivenerz, Kupfervitriol u. ſ. f. Es gereinigt aus dieſen Erzen und Verbindungen darzuſtellen, iſt Gegenſtand verſchiedener Hüttenarbeiten. Höchſt ſelten möchte wohl der Fall eintreten, daſs es mit andern Stoffen verunreinigt vorkäme, und wohl nie, daſs der Pharmaceut und Chemiker nöthig hätten, es zu ihren Zwecken einer nochmahligen Reinigung zu unterwerfen. Bey einem ſolchen Falle müſste es freylich in Schwefelſäure, auf die oben beym Silber angeführte Art, aufgelöſt und durch Eiſen niedergeſchlagen

werden; worauf es wohl am zweckmäfsigften seyn würde, den Niederfchlag mit mäfsig concentrirter Salzfäure zur Scheidung des etwa dabey befindlichen Eifenoxyds zu fchütteln, endlich mit Waffer abzuwafchen und alsdann zu trocknen.

§. 48.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darftellung eines reinen Kupfers.

Der Vorgang bey der Auflöfung des Kupfers in Schwefelfäure ift fchon oben §. 38. erklärt worden; was aber die Niederfchlagung des Kupfers aus der Schwefelfäure durch Eifen betrifft, fo beruht fie eines Theils auf der ftärkern Anziehung des Sauerftoffs im Kupferoxyde durch das Eifen, wodurch das Kupfer regulinifch dargeftellt wird; andern Theils auf der Unauflöslichkeit des Kupfers in der Flüffigkeit, von welcher es umgeben ift. Das oxydirte Eifen wird nun gleichzeitig mit der Ausfcheidung des Kupfers von der Schwefelfäure zu fchwefelfaurem Eifen aufgelöft, und ein etwa fich als vollkommenes Oxyd mit dem Kupfer fällender Antheil davon wird durchs Schütteln mit mäfsig concentrirter Salzfäure, die das Kupfer nur fehr fchwach angreift, wieder aufgelöft.

§. 49.

Befchreibung der Eigenfchaften des Kupfers.

Das Kupfer befitzt eine eigenthümliche braunröthliche Farbe und einen ftarken metallifchen Glanz. Es hat ein dichtes Gefüge, einen hakigen Bruch und kryftallifirt, wie faft alle Metalle, in Octaëdern. Sein Gefchmack ift zufammenziehend und Ekel machend, und durch ftarkes Reiben wird ein eigener widerlicher Geruch erregt. Die Eigenfchwere des gefchmolzenen foll 8,667 und nach dem Hämmern 8,900 feyn. Es ift ziemlich hart, fehr elaftifch, im hohen Grade dehnbar,

und besitzt einen starken Zusammenhang. Es ist das klingendste Metall. Es schmilzt bey 27° Wedgewood oder 1450°. Fahrenheit; bey einer stärkern Hitze läſst es sich in sichtbare Dämpfe verflüchtigen. Es ist nicht luftbeständig, sondern verliert sehr bald, besonders im feuchten Zustande, seinen Glanz und Farbe, und vertauscht sie mit einem schwachen Ueberzug eines schmutzig dunkelbraunen Oxyds, aus welchem es in einen grünen Zustand übergeht. Beym Rothglühen unter freyem Zutritt der Luft verwandelt es sich sehr bald in ein braunes Oxyd (Kupferhammerschlag, schwarzes Kupferoxyd). In Blattform oder Drathform durch einen kräftigen elektrischen Funken erhitzt, verbrennt es mit einer sehr hellen grünlich weissen Flamme und unter Entwickelung von sichtbaren Dünsten, die sich zu einem pulverigen braunschwarzen Oxyde verdichten; dasselbe erfolgt beym Schmelzen des Kupfers in hoher Weissglühhitze. Das glühende Kupfer ist nicht fähig, das Wasser zu zerlegen, jedoch befördert das Wasser die Oxydation des Kupfers an der Luft. Es ist fast in allen Säuren mehr oder weniger auflöslich; am reichlichsten in der Salpetersäure, auch in der Schwefelsäure, vorzüglich bey einer Verdünnung mit der Hälfte Wasser und Anwendung von Wärme. Es verbindet sich mit dem Sauerstoff zu zwey verschiedenen Oxyden: zu einem unvollkommenen, dem rothen Kupferoxyde; und einem vollkommenen, dem schwarzen Kupferoxyde. Mit Sauerstoff und Wasser vereinigt es sich zu einer blauen Verbindung, dem Kupferhydrate. Mit dem Phosphor bildet es Phosphorkupfer, mit dem Schwefel Kupferkies und Schwefelkupfer (gebranntes Kupfer), welche letztere Mischung beym Schmelzen des Schwefels mit einem starken Glühen und einem explodirenden Geräusch erfolgt, wenn sie in einem Glase mit enger Mündung, oder in einer Retorte, vorgenommen wird. Mit den mehresten Metallen geht es Verbindungen ein.

§. 50.

Prüfungsmethode des Kupfers auf mögliche Verunreinigungen.

Der Pharmaceut dürfte wohl nie in den Fall kommen, das Kupfer auf Verunreinigung mit andern Stoffen zu prüfen, weil es gröſstentheils rein vorkommt, und weil ſein Aeuſseres ſchon eine der möglichen Verunreinigungen, die nur zufällig ſeyn könnten, entdecken laſſen würde. Wäre es möglich, daſs es mit Eiſen, Silber, Zinn oder Zink verunreinigt vorkäme, welches noch die möglichſten Fälle der Verunreinigung ſeyn könnten, ſo lieſsen ſich dieſe Beymiſchungen wohl am beſten folgender Maaſsen darthun: Man löſe das zu prüfende Kupfer in reiner mäſsig concentrirter Salpeterſäure auf; erfolgt die Auflöſung vollkommen, ſo iſt kein Zinn dabey anzunehmen. Man miſche zu einem Theile der hellen ſalpeterſauren Kupferauflöſung reines Aetzammonium, bis zur Wiederauflöſung des Kupferoxyds; wenn dies vollkommen erfolgt, ſo enthält es kein Eiſen, welches als braunes Oxyd zurückbleiben müſste. Man vermiſche einen andern Theil der Auflöſung mit einer Natron- oder Kalilöſung, bis zur Zerlegung der Auflöſung, worauf man durch etwas Schwefelſäure das Kupferoxyd wieder auflöſt, und durch blankes Eiſen alles Kupfer ausſcheidet. Jetzt vermiſche man die kupferfreye Auflöſung mit Aetzammonium im groſsen Ueberſchuſs, filtrire ſie zur Abſonderung des Eiſenoxyds ſo oft, bis ſie klar durchläuft, verdunſte ſie bis zur Entweichung des Ammoniums, und ſetze zuletzt etwas kohlenſtoffſaures Kali oder Natron hinzu; ein beym Verdunſten oder Miſchen mit den Alkalien entſtehender, ſchleimiger, aufgequollener, getrocknet und geglüht gelb und beym Erkalten wieder weiſs werdender Niederſchlag wird einen Zinkgehalt darthun, gegentheils iſt das Kupfer davon frey. Zuletzt ſetze man noch zu einem andern Theile der Kupferauflöſung eine Auflöſung von etwas Kochſalz; ein weiſser geronnener

Milch ähnlicher Niederſchlag, der getrocknet und mit Kali geglüht Silber liefert, würde die Beymiſchung von etwas Silber darthun.

e) Vom Eiſen.

(*Ferrum. Mars.*)

§. 51.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Eiſen, dies in der Natur am allgemeinſten verbreitete Metall, wurde ſpäter als Gold, Silber und Kupfer entdeckt und zu bearbeiten gelernt. Jedoch war es ſchon den Hebräern, Aegyptern und Phöniciern zu und vor Moſis Zeiten bekannt; denn ſelbſt ſchon die Dactyli, welche ſich faſt 1500 Jahre vor Chriſti Geburt auf der Inſel Kreta niederlieſsen und es zuerſt aus Phrygien nach Griechenland brachten, kannten es; es muſs daher lange vor Moſis Zeitalter bekannt geweſen ſeyn.

M. ſ. unter andern das 5te Buch Moſe Cap. 4. V. 20., ferner ebendaſ. Cap. 8. V. 9. und Cap. 10. V. 5., ferner das 4te Buch Moſe Cap. 35. V. 16., und Plinius Citat vom Heſiod. Plin. *hiſt. natur.* Lib. VII. 1. 57.

§. 52.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Eiſen wird nur ſehr ſelten im gediegenen Zuſtande in der Natur angetroffen, häufiger im oxydirten und oxydulirten Zuſtande, wie im Magneteiſenſtein, Eiſenglanz, Eiſenſtein, Thoneiſenſtein u. ſ. f., und in mit Schwefel verbundenem Zuſtande, als Magnetkies, Schwefelkies u. ſ. f. Es iſt Sache mehrerer Hüttenarbeiten, ſolches im reinen Zuſtande darzuſtellen. Das reinſte Eiſen, welches der Pharmaceut und Chemiker zu ſeinen Arbeiten anwenden muſs, iſt das weiche geſchmeidige Eiſen (*ferrum cuſum*), und unter dieſem

das zu Drath gezogene Eifen. Der Pharmaceut und Chemiker wendet zu feinen Arbeiten oft die Eifenfeile an, welche bey verfchiedenen Arbeiten der in Eifen arbeitenden Handwerker gewonnen wird, bey deren Anwendung, befonders zu einigen Arbeiten, er nicht vorfichtig genug feyn kann, dafs folche nicht nur wirklich von reinem Schmiedeeifen abftamme, fondern auch kein Kupfer enthalte. Man glaubte fonft, die Reinheit eines gefeilten Eifens von Kupfergehalt laffe fich durch den Magnet, welcher das Eifen anziehe und das Kupfer zurücklaffe, darthun; allein man fand auch, dafs diefe Prüfungs- und Reinigungsmethode der Eifenfeile unficher fey, weil fich zwar durch folche das beygemengte Kupfer, aber nicht der den einzelnen Stückchen Eifenfeile theils anhängende, theils angefchmolzene Antheil Kupfer abfondern laffe. Es müffen daher andere, unten noch anzuführende, Verfahrungsarten zur Entdeckung des Kupfers angewendet werden. Am ficherften geht man, um fich reines gefeiltes Eifen zu irgend einem Behuf zu verfchaffen, wenn man fich entweder felbft weiches Schmiedeeifen feilt, oder nur folche Eifenfeile kauft, die von in Eifendrath arbeitenden Handwerkern, dergleichen Hechelmacher, Vogelbauerverfertiger und dergleichen find, herrührt.

§. 53.

Befchreibung der Eigenfchaften des reinen gefchmeidigen Eifens.

Das reine Eifen befitzt eine weifse, fich ins Graue und Blauliche ziehende, Farbe und zeigt beym Poliren einen ftarken Metallglanz, Es hat ein blätterig körniges Gefüge und einen unebenen Bruch. Die Eigenfchwere ift 7,788. Es befitzt eine grofse Härte und die mehrefte Elafticität unter den ductilen Metallen. Kalt und glühend läfst es fich hämmern, hat unter allen Metallen den ftärkften Zufammenhang, und feine Ziehbarkeit ift fo grofs, dafs es fich fo fein als ein Menfchen-

haar ausdehnen läſst. Es wird vom Magnet leicht angezogen und wird ſelbſt leicht magnetiſch. Es iſt ſo ſtrengflüſſig, daſs es erſt bey 458° Wedgewood in Fluſs kommen ſoll. Jedoch beſitzt es die merkwürdige Eigenſchaft, vorher bey einem geringeren Grade an Wärme weich zu werden und ſich ſchweiſsen zu laſſen. Es iſt nicht luftbeſtändig; ſondern es bedeckt ſich bald auf der Oberfläche, beſonders in feuchter Luft, mit einem bräunlich gelben Roſt (kohlenſtoffſaures Eiſenoxyd?). Beym Glühen unterm Zutritt der Luft wird es auf ſeiner Oberfläche in blaulich ſchwarzes Oxyd (Hammerſchlag, Glühſpan) verwandelt, welches beym anhaltenden Erhitzen an der Luft in ein rothbraunes Oxyd (Eiſenſafran) übergeht. Im hohen weiſs glühenden Zuſtande entzündet ſich das Eiſen an der Luft mit Funkenſprühen; daſſelbe erfolgt jedoch noch lebhafter bey einem etwas geringeren Hitzgrade im Sauerſtoffgaſe, wobey es ſich in ſchwarzes und braunrothes Oxyd verwandelt. Das Waſſer wird durch glühendes Eiſen zerlegt, es ſelbſt in ein blaulich ſchwarzes Oxyd, und der Waſſerſtoff des zerlegten Waſſers in Waſſerſtoffgas verwandelt. Es wird von den meiſten Säuren aufgelöſt und bildet damit eigene Salze. Mit Schwefel geht es Verbindungen ein und bildet Schwefelkies und Schwefeleiſen. Auch verbindet es ſich mit dem Phosphor zum Phosphoreiſen, mit dem Kohlenſtoff zum kohlenſtoffhaltigen Eiſen (Guſseiſen, Stahl), und auch mit Silicium (der metalliſchen Baſis der Kieſelerde) zum Siliciumeiſen (Kieſelerdebaſis-haltiges Eiſen). Man kennt nur 2 Oxyde des Eiſens, das rothbraune und ſchwarze. Uebrigens hat das Eiſen einen eigenen ſtyptiſchen Geſchmack und verbreitet auch beym Reiben einen eigenen Geruch.

§. 54.

Prüfungsmethode des Eisens auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des Eisens möchten ohngefähr die durch Gusseisen oder Roheisen, oder durch Stahl und durch Kupfer seyn. Da das Roheisen in seiner Mischung nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Kieselerde, Alaunerde, Bittererde, Manganoxyd und andere Stoffe enthält, so wird sich dessen Gegenwart durch einen erdigen und kohligen Rückstand bey der Auflösung in Salzsäure und in mit 3 Theilen verdünnter Schwefelsäure darthun lassen. Und da der Stahl eine Mischung von Eisen und Kohlenstoff ist, so würde sich dessen Gegenwart beym reinen Schmiedeeisen durch zurückbleibende reine kohlige oder schwarze Flocken bey einer Auflösung auf die eben angeführte Art zu erkennen geben. Und sollte wirklich der dabey befindliche Stahl, wie Einige wollen, Arsenik enthalten, so würde der, nach der Auflösung des Eisens bleibende Rückstand durch das Werfen auf glühende Kohlen und den dadurch entstehenden knoblauchartigen Geruch die Gegenwart des Arsenikgehaltes darthun lassen; oder wenn dies der Fall nicht seyn sollte, doch, wenn man durch Salpetersäure von dem Eisen eine klare Auflösung bildete, und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ein gelber (Schwefelarsenik) und durch Kupferammonium ein gelbgrüner Niederschlag (Arsenikkupfer) erfolgte. Was den möglichen Kupfergehalt betrifft, so dürfte solcher wohl am besten folgender Maafsen auszumitteln seyn: Man löse 1 Theil des auf Verunreinigung mit Kupfer zu prüfenden Eisens in durch 3 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, zerlege die Auflösung durch Aetzammonium im Ueberschufs, und filtrire die Auflösung so lange, bis sie völlig klar erscheint und unveränderlich an der Luft bleibt. Hat solche eine bedeutend blaue Farbe, und schlägt sich bey Vermischung eines Theils derselben mit Schwefelsäure, bis zu etwas

hervorstechender Säure, durch blankes Eisen ein Kupferniederschlag nieder, so ist der Kupfergehalt dargethan. Sollte sich aber dadurch noch kein Kupfergehalt zeigen, so verdunste man die ammonialische Auflösung bis auf den 12ten oder 16ten Theil, und erfolgt nun durch neuen Zusatz von Aetzammonium keine blaue Farbe der Flüssigkeit, und auf die vorhin angeführte Art mit Schwefelsäure und Eisen behandelt kein Kupferniederschlag, so ist das geprüfte Eisen als rein von Kupfer anzusehen.

f) Vom Zinn.

(*Stannum.*)

§. 55.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Zinn gehört ebenfalls zu den, den Menschen am längsten bekannten Metallen. Schon die Phönicier holten es aus Spanien und den Zinninseln (Britannien), auch die Hebräer kannten es zu Moses Zeiten.

M. S. Plinii *hist. natur.* Lib. IV. cap. 34. Lib. XXXIV. cap. 74.; ferner das 4te B. Mose Cap. 31. V. 22. Homer. *Iliados* XXIII. v. 61. 560.

§. 56.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Zinn kommt in der Natur bloss mit Sauerstoff verbunden im Zinnstein und mit Schwefel und Kupfer vereinigt im Zinnkiese vor. Seine Abscheidung von diesen Stoffen und Darstellung im reinen Zustande wird durch eine eigene Hüttenarbeit bewirkt. Das reinste Zinn kommt aus England unter dem Namen englisches Zinn (*Stannum anglicum*), und so viel als bis jetzt durch chemische Untersuchungen bekannt, so ist es von ausmittelungsfähigen, es verunreinigenden, Stoffen frey. Nur ein solches darf der Pharmaceut und

Chemiker zu ſeinen Zwecken gebrauchen. Sollte man Verunreinigungen deſſelben zu vermuthen berechtigt ſeyn, ſo können ſolche nur in Zink, Bley, Kupfer, Wismuth und Arſenik beſtehn, und auf die noch unten anzuführende Art entdeckt werden. Das reguliniſche Zinn wird in den Apotheken im fein gefeilten Zuſtande (*Stannum limatum, Limatura ſtanni*) aufbewahrt.

§. 57.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Zinns.

Das Zinn hat eine eigene weiſse Farbe, die man Zinnweiſs nennt, und einen ziemlich lebhaften Glanz. Es erregt einen ſchwachen unangenehmen Geſchmack und verbreitet beym Reiben einen eigenthümlichen Geruch. Es hat ein dichtes Gefüge, einen hakigen Bruch, und kryſtalliſirt in Nadeln oder Rhomboiden. Seine Eigenſchwere iſt im gehämmerten Zuſtande 7,299, im gefloſſenen aber nur 7,291. Es iſt weich und läſst ſich leicht ritzen; ſehr biegſam und giebt dabey einen eigenen kreiſchenden Laut von ſich. Es iſt ziemlich ductil und kann zu dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) geſtreckt werden. Seine Ziehbarkeit und Zähigkeit iſt aber ſehr gering. Es iſt ſehr leichtflüſſig und ſchmilzt ſchon bey 160° Reaum., aber ſeine Verflüchtigung erfolgt erſt in höhern Temperaturen. Es iſt ziemlich luftbeſtändig ohne ſich zu oxydiren; beym Schmelzen aber erfolgt dieſes ſchnell, und das dadurch entſtehende Zinnoxyd iſt ſchmutzig grau und geht erſt beym längern Erhitzen in ein gelblich weiſs gefärbtes (Zinnaſche, *Cineres Jovis*) über. Bey einer ſtärkern Erhitzung, als wobey es ſchmilzt, entzündet es ſich und wird in ein weiſses, zuweilen kryſtalliſirendes Oxyd verwandelt. In concentrirter Salzſäure iſt es beſonders bey Anwendung von Wärme unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas auflöslich. Die concentrirte Salpeterſäure verwandelt es in ein weiſses unauflösliches Oxyd. Das

Zinn

Zinn ſcheint mit dem Sauerſtoff 3 verſchiedene Oxyde liefern zu können: ein graues (unvollkommenes) Oxyd, ein weiſsliches gelbweiſses (vollkommneres) und ein weiſses (vollkommenes) Oxyd.

Mit Schwefel bildet es Schwefelzinn und mit Schwefel und einem Antheil Sauerſtoff Muſivgold (*aurum muſivum*, *moſaicum*). Mit dem Phosphor bildet es Phosphorzinn; mit vielen Metallen macht es Metallgemiſche, z. B. mit Kupfer das Kanonenmetall, Glockenmetall, und mit Queckſilber das Zinnamalgam.

§. 58.

Prüfungsmethode des Zinns auf mögliche Verunreinigungen.

Sollten von den oben beſchriebenen Eigenſchaften oder äuſsern Kennzeichen, als Farbe, Glanz u. ſ. f., abweichende Eigenſchaften ein unter dem Namen engliſches Zinn vorkommendes Zinn der Verfälſchung oder Unterſchiebung durch ein ſchlechteres verdächtig machen, ſo prüfe man es auf die eben angeführten möglichen Verfälſchungen durch Zink, Kupfer, Bley, Wismuth und Arſenik folgender Maaſsen: Man übergieſse 1 Theil des zu prüfenden fein geſchabten oder gefeilten Zinns mit 6 Theilen völlig von Salzſäure und Schwefelſäure reiner mäſsig concentrirter Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere (reines doppeltes Scheidewaſſer), und bewirke dadurch und durch Unterſtützung von etwas Wärme ein Zerfreſſen des Zinns. Sollte wider Vermuthen dieſes noch nicht dadurch erfolgt ſeyn, ſo ſetze man noch 2 Theile Salpeterſäure hinzu und erwärme das Gemenge noch einige Zeit. Nach erfolgtem vollkommenen Zerfreſſen des Zinns gebe man das weiſse Gemenge auf ein mit deſtillirtem Waſſer befeuchtetes Filter von weiſsem Flieſspapier. Auf dem Papiere wird das Zinn im oxydirten Zuſtande zurückbleiben, und die abfiltrirte Flüſſigkeit wird die beygemiſcht geweſenen Metalle aufgelöſt enthalten, wenn nämlich hinreichend

freye Salpeterſäure naoh dem Zerfreſſen des Zinns, welches auf Unkoſten der Säure geſchieht, noch zugegen iſt. Iſt die Auflöſung grünlich, wird etwas davon durch Aetzammonium blau und ſcheidet ſich hernach mit einigen Tropfen Schwefelſäure, bis zum Hervorſtechen der Säure gemiſcht, durch ein blankes Eiſen Kupfer aus, ſo iſt es kupferhaltig. Vermiſcht man hierauf den Reſt der Auflöſung mit 2 bis 4 Mahl ſo viel reinem deſtillirten Waſſer und erfolgt hierdurch ein weiſser Niederſchlag, ſo iſt es wismuthhaltig; im Gegentheil aber, wenn auch bey einer gröſsern Verdünnung keine Trübung oder kein Niederſchlag erfolgt, ſo kann man auf die Abweſenheit des Wismuths ſchlieſsen. Gieſst man hierauf zu der klaren, wäre es nöthig, filtrirten Flüſſigkeit eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron und erfolgt dadurch ein häufiger, weiſser Niederſchlag, ſo zeigt dieſer einen Bleygehalt des Zinns an. Erfolgt dadurch kein Niederſchlag, oder iſt ſo lange von der Auflöſung des ſchwefelſauren Natrons zugeſetzt worden, als noch ein Niederſchlag erfolgte, und ſolcher von der Flüſſigkeit durchs Filtriren geſchieden worden, und man ſättigt die letztere mit reinem kohlenſtoffſauren Kali oder Natron, und es entſteht dadurch ein weiſser, beym Glühen gelb und nach dem Erkalten wieder weiſs oder doch weniger gelb erſcheinender Niederſchlag, ſo iſt das Zinn für zinkhaltig zu halten. Die Verunreinigung des Zinns mit Arſenik wird ſich folgender Maaſsen am beſten erkennen laſſen: Man übergieſse 1 Theil fein geſchabtes oder geraſpeltes Zinn mit 3 Theilen reiner concentrirter Salzſäure von 1,150 Eigenſchwere, und bewirke die Auflöſung des Zinns durch Unterſtützung der Wärme. Verbreitet ſich durch das ſich bey der Auflöſung entwickelnde Waſſerſtoffgas ein eigener knoblauchartiger Geruch, und bleibt nach der Auflöſung ein ſchwarzes Pulver zurück, welches, auf glühende Kohlen geworfen, einen knoblauchartigen Geruch und einen Dampf, der ſich an kalte Körper als ein weiſses Pulver

verdichtet und eine darüber gehaltene Kupferplatte weiſs färbt, entwickelt, ſo iſt die Gegenwart des Arſeniks im Zinn dargethan.

g) Vom Zink.

(*Zincum. Spiauter.*)

§. 59.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Zink iſt erſt in neuern Zeiten entdeckt worden. Zwar ſcheint es ſchon Albertus magnus im 13ten Jahrhundert gekannt zu haben; jedoch läſst ſich dieſes nur mit Gewiſsheit vom Paracelſus annehmen, der im 16ten Jahrhundert lebte, und in deſſen Schriften der Name Zink auch zuerſt vorkommt.

M. ſ. deſſen Schriften Vol. VI. der Quartausgabe.

§. 60.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Zink liefert die Natur bis jetzt nicht im reguliniſchen Zuſtande, ſondern mit Sauerſtoff verbunden als Zinkblüthen; mit Sauerſtoff und $\frac{1}{4}$ Kieſelerde als Zinkglaserz; mit Sauerſtoff und Kohlenſtoffſäure als Galmey; mit Sauerſtoff und etwas Eiſenoxyd als Zinkocher; mit dem Schwefel als Blende und mit der Schwefelſäure als Zinkvitriol, Es aus dieſen Verbindungen rein darzuſtellen, iſt ein Werk der Metallurgie. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch und zu gewiſſen chemiſchen Zwecken darf bloſs oſtindiſches Zink angewendet werden, da dieſes bis jetzt als das reinſte, von Beymiſchungen an Bley, Eiſen und dergleichen befreyete, befunden worden iſt.

§. 61.

Beschreibung der Eigenschaften des Zinks.

Das Zink hat eine bedeutend weiſse, ins Blauliche ziehende Farbe, ſtarken metalliſchen Glanz, ein deutlich blättriges Gefüge, und beſitzt eine Neigung, beym langſamen Erkalten nach dem Erkalten in Nadeln und vierſeitigen Säulen zu kryſtalliſiren. Es iſt beträchtlich hart und daher ſchwer zu feilen. Beym Biegen giebt es einen dem Zinn ähnlichen ſchwachen Laut von ſich. Es läſst ſich bey einer Temperatur von 210 bis 300° Fahrenheit durchs Walzen und Hämmern bis zu den dünnſten Blättern ausdehnen, ja ſelbſt zu Drath ziehen; aber bey einer Erhitzung von 400° Fahrenheit und darüber wird es ſo ſpröde, daſs es ſich in einem Mörſer pülvern läſst. Zwiſchen den Fingern eine Zeit lang gerieben, theilt es ſolchen einen eigenthümlichen Geſchmack und Geruch mit. Die Eigenſchwere des geſchmolzenen Zinks iſt 6,862, und die des gewalzten oder gehämmerten 7,215. Es ſchmelzt noch etwas vor dem Glühen, und bey einer ſtärkern Hitze verflüchtigt es ſich, weshalb es auch in verſchloſſenen Gefäſsen ſublimirbar iſt. An trockner Luft iſt es beſtändig. Bis zum dunkeln Rothglühen in einem Tiegel erhitzt, bedeckt ſich das Zink mit einer grauen Haut, die graues Zinkoxyd iſt. Bey ſtärkerm Rothglühen aber entzündet es ſich mit einer ſehr hellen weiſsen Flamme, und zugleich geht das Metall in ein flockiges weiſses Zinkoxyd über. Glühendes Zink zerlegt das Waſſer mit verpuffendem Geräuſch. Von den meiſten Säuren wird es aufgelöſt. Mit Schwefel geht es ſchwierig Verbindungen ein. Auch mit dem Schwefelwaſſerſtoff, Phosphor und Waſſerſtoff verbindet es ſich, ſo wie es auch mit vielen Metallen Verbindungen eingeht, und z. B. mit dem Kupfer Meſſing bildet. Mit dem Sauerſtoff verbindet es ſich nur zu den zwey oben genannten verſchiedenen Oxyden, zu dem grauen unvollkommenen und zu dem weiſsen

vollkommenen Zinkoxyde. Das ostindische Zink kommt in länglich viereckigen Blöcken oder Platten, die mit chinesischen Buchstaben und Zeichen bezeichnet, und 10, 20 bis 40 Pfund schwer sind, im Handel vor.

§. 62.

Prüfungsmethode des Zinks auf mögliche Verunreinigungen.

Um das Zink auf mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen durch Bley, Zinn oder Eisen zu prüfen, oder überhaupt um auszumitteln, ob dem ostindischen Zinke goslarisches vom Harze untergeschoben worden sey, verfahre man folgender Maassen: Man löse 1 Theil des zu prüfenden fein zerstückten Zinks in 3 bis 4 Theilen, oder so viel als genug ist, reiner Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere auf. Ist die Auflösung klar, so ist kein Zinn zugegen; denn dieses würde als weisses Oxyd unaufgelöst zurückbleiben. Man neutralisire jetzt die Flüssigkeit durch reines kohlenstoffsaures Natron, und erfolgt dadurch, oder durchs Sieden mit einigen Gran Zinkoxyd (Zinkblumen), keine Abscheidung von Eisenoxyd, oder durch Zusatz von blausaurem Eisenkali kein blauer Niederschlag, so ist kein Eisen dabey zugegen. Erfolgt bey Zumischung von einer Auflösung des schwefelsauren Natrons zu einem Theile der klaren Auflösung kein weisser Niederschlag, so ist das Zink auch von beygemischtem Bley frey zu sprechen.

h) Vom Bley.

Plumbum. Saturnus.)

§. 63.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Bley ſcheint ebenfalls eins der den Menſchen am längſten bekannten Metalle zu ſeyn; denn ſchon von einigen Schriftſtellern des alten Teſtaments wird ſeiner oft gedacht, als: im 4ten Buch Moſe Cap. 31. V. 22., Hiob Cap. 19. V. 24.

§. 64.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Bley kommt in der Natur nur ſelten gediegen vor, häufiger mit Schwefel zum Bleyglanz verbunden. Mit Säuren, als mit der Kohlenſtoffſäure im natürlichen Bleyweiſs, mit der Phosphorſäure im grünen Bleyerz, mit der Salzſäure im Hornbley, mit der Schwefelſäure im Bleyvitriol, mit der Arſenikſäure im arſenikſauren Bley, mit der Chromſäure im rothen Bleyerz und mit der Molybdänſäure im gelben Bleyerz, wird es ebenfalls, doch ſeltener, gefunden. Auch kommt es mit noch andern Metallen und Stoffen in verſchiedenen andern Erzen vor. Es aus dieſen Verbindungen rein darzuſtellen, iſt freylich das Werk der Metallurgie; wenn aber Umſtände die Anwendung eines chemiſch reinen Bleyes nöthig machen ſollten, ſo würde man ſich dieſes durch Zerlegung eines reinen ſalpeterſauren Bleyes in der Hitze, und Schmelzen des dadurch erhaltenen reinen Bleyoxyds, mit dem 8ten Theile Kohlenpulver und 2 Theilen Kochſalz in einem heſſiſchen Schmelztiegel verſchaffen müſſen.

§. 65.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Bleyes.

Das Bley hat eine blaulich weiſse Farbe, iſt auf dem Schnitte ziemlich metalliſch glänzend, hat ein dichtes Gefüge, kryſtalliſirt jedoch nach dem Schmelzen und langſamen Erkalten in vierſeitigen Pyramiden. Es iſt faſt geſchmacklos, verbreitet aber beym Reiben einen eigenthümlichen Geruch. Es hat nur eine geringe Härte, nimmt leicht Eindrücke an und läſst ſich mit dem Meſſer ſchneiden; auch zeigt es keine Elaſticität und folglich auch keinen Klang. Es iſt etwas ductil, läſst ſich zu dünnen Blättchen ſchlagen und zu Drath ausziehen, beſitzt jedoch nur einen geringen Zuſammenhang. Seine Eigenſchwere beträgt 11,352 und wird durchs Hämmern nicht vermehrt. Nach Biot ſchmilzt es ſchon bey 206,4° Reaumur. In einer höhern Temperatur nimmt es ſcheinbar eine kochende Beſchaffenheit an und wird in Dämpfe verwandelt. An der Luft verliert es ſeinen Glanz und läuft auf der Oberfläche ſchwärzlich grau an; aber ohngeachtet das Waſſer dieſe Oxydation ſchneller bewirken hilft, ſo zerſetzt das Bley dennoch das Waſſer nicht. Im flieſsenden Zuſtande beym Zutritt der Luft erhitzt, geht es ſchnell in ein graues Oxyd über, das bey längerem mäſsigen Glühen in gelbes, und endlich bey Statt findendem öftern Beſprützen mit Waſſer und Umrühren, in rothes Oxyd verwandelt wird. Von der Salpeterſäure wird es leicht aufgelöſt, weniger leicht von den andern Säuren; obſchon ſie es beynahe alle angreifen. Mit dem Sauerſtoffe bildet es, auſser dem ſchon angeführten gelben (unvollkommenen) und rothen (vollkommneren) Oxyde, auch noch ein braunes (vollkommenes) Oxyd. Mit Schwefel verbindet es ſich leicht zum Schwefelbley (Bleyglanz), auch vereinigt es ſich mit dem Schwefelwaſſerſtoff und mit dem Phosphor zu eigenen Verbindungen, ſo wie auch durchs Schmelzen deſſelben mit

verschiedenen Metallen eigene Legirungen oder Metallgemische entstehen.

§. 66.

Prüfungsmethode des Bleyes auf mögliche Verunreinigungen.

Sich von der Reinheit des Bleyes von andern Beymischungen zu überzeugen, dazu dürfte wohl der Apotheker und Chemiker selten Veranlassung finden. Sollte dieses inzwischen einmahl wirklich der Fall seyn, so würde man sich gewiss am besten von der Beymischung anderer Metallstoffe, wie folgt, überzeugeu können: Man löse 1 Theil des zu prüfenden fein geschabten Bleyes in 3 bis 4 Theilen oder in der dazu erforderlichen Menge der mehr angeführten Salpetersäure durch Hülfe der Wärme auf; neutralisire die Auflösung so viel als möglich durch reines kohlenstoffsaures Natron oder Kali, setze hierauf, so lange ein weisser Niederschlag erfolgt, eine Auflösung von schwefelsaurem Natron hinzu, und sondere diesen durchs Filter von der Flüssigkeit. Diese vermische man jetzt mit kohlenstoffsaurem Natron; erfolgt dadurch kein Niederschlag, so ist es für frey von andern metallischen Stoffen zu halten, im Gegentheil aber wird sich aus der Natur des Niederschlags auf das beygemischt gewesene Metall schliessen lassen. Selbst durch das Verdunsten und Krystallisiren der Auflösung des Bleyes in Salpetersäure wird sich auf die Reinheit oder Nichtreinheit des Bleyes schliessen lassen; denn liefert es bis zuletzt reine Krystalle des salpetersauren Bleyes, ohne eine Mutterlauge von einem andern leicht auflöslichern und anders beschaffenen Salze zu lassen, so kann das Bley für rein, gegentheils aber für unrein gehalten werden.

i) Vom Wismuth.

(*Bismuthum. Marcasitta.* Aschbley. Marcasitt.)

§. 67.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Wismuth ist eins der am längsten bekannten Metalle; denn selbst die Alten kannten es, verwechselten es jedoch bald mit dem Zinn, bald mit dem Bley und Antimonium. Erst zu Anfange des 18ten Jahrhunderts wurde es für ein eigenes Metall gehalten, und von Stahl, Düfay und andern Chemisten als ein solches beschrieben.

M. s. König's *regnum minerale* p. 80. und Ettmüller's *Chimia* p. 321.

§. 68.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Die Natur liefert das Wismuth selten gediegen, häufiger mit Schwefel vereinigt als Wismuthglanz, und mit Sauerstoff verbunden als Wismuthocker. Es ist eine metallurgische Beschäftigung, es aus seinen Erzen rein und regulinisch darzustellen.

§. 69.

Beschreibung der Eigenschaften des Wismuths.

Das Wismuth hat eine röthlich weiſse Farbe und einen mäſsig starken Glanz. Es hat ein stark blätteriges Gefüge und nimmt beym langsamen Erkalten gern octaëdrische und rhomboidalische Formen an. Es ist sehr spröde und daher leicht zu pülvern; jedoch zeigt es schwache Ductilität bey schwachem und vorsichtigem Hämmern. Es ist bedeutend hart, giebt nur wenig Klang, und erregt auch weder Geruch, noch Geschmack. Seine Eigenschwere ist zwischen 9,670 — 9,822. Es ist sehr leichtflüssig und schmilzt schon bey 205° Reaumur.

Bey einer höhern Temperatur kommt es ins Kochen, und läſst ſich in verſchloſſenen Gefäſsen ſublimiren, wobey ſich ſeine Dämpfe zu glänzenden reguliniſchen Blättern verdichten. An der Luft wird das Wismuth nicht oxydirt oder roſtig, jedoch verliert es ſeinen Glanz in etwas. Auch zerlegt glühendes Wismuth das Waſſer nicht. In Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft geſchmolzen, wird es ſchnell mit einem bräunlich grauen Oxyde bedeckt, und geht gänzlich in ein ſolches Oxyd (Wismuthaſche) über, das durch fortgeſetztes Glühen gelb wird und ſich endlich in ein gelbes durchſichtiges Glas verwandelt. In einer ſtärkern als Schmelzhitze brennt und dampft das Wismuth und giebt ebenfalls ein gelbes Oxyd. Mit dem Sauerſtoffe ſcheint es ſich nur in zwey verſchiedenen Zuſtänden zu vereinigen: zum bräunlich grünen (unvollkommenen) und zum gelben (vollkommenen) Oxyde. Die Säuren greifen das Wismuth ſämmtlich, doch bald mehr bald weniger, an. Die Schwefelſäure und Salzſäure wirken nur in der Siedhitze darauf, Salpeterſäure hingegen ſchon in der Kälte und bildet damit eine ungefärbte Auflöſung. Mit dem Schwefel verbindet es ſich leicht zum Schwefelwismuth (Wismuthglanz).

§. 70.

Prüfungsmethode des Wismuths auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, auf welche etwa das Wismuth zu prüfen ſeyn dürfte, möchten wohl nur in Kupfer und Bley beſtehen. Um ſich von der Gegenwart oder Abweſenheit derſelben zu verſichern, ſo könnte man folgender Maaſsen verfahren: Man löſe 1 Theil Wismuth in 3 bis 4 Theilen oder in der dazu nöthigen Menge reiner Salpeterſäure auf, ſchlage hierauf durch ſo viel deſtillirtes Waſſer als erforderlich ſo viel als möglich alles Wismuthoxyd nieder, verdunſte die vom Wismuth abfiltrirte Flüſſigkeit in ein Glas oder Porcellan-

schälchen bis auf 2 Theile, vermische hernach die eine Hälfte davon mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron, und die andere mit Ammonium in Ueberschuss. Erfolgt mit ersterm ein bedeutend weisser Niederschlag, so ist das Wismuth für bleyhaltig anzusehen; wird die Flüssigkeit durch die angeführte zweyte Behandlung mit Ammonium blau, so ist Kupfer darin enthalten, welches letztere noch näher durch Vermischung der Auflösung mit etwas Schwefelsäure und Niederschlagung durch ein blankes Eisen erforscht werden kann. Zu bemerken ist es indessen, dass beide Metalle bey der gewöhnlichen Anwendung des Wismuths zum Wismuthweiss (salpetersaures Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd) nicht nachtheilig werden können; denn beide bleiben dabey in der Auflösung zurück, aus welcher gedachtes Präparat ausgeschieden wird.

k) Vom Spiessglanz.

(*Antimonium. Stibium. Regulus antimonii.* Antimon. Spiessglas. Spiessglanzkönig.)

§. 71.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Spiessglanzmetall ist erst durch Basilius Valentinus aus seinen Erzen gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts auszuscheiden gelehrt worden, obschon es vielleicht früher als Metall bekannt war. Sein Erz oder natürliche Verbindung aus Schwefel und Spiessglanz, war indessen schon früher dem asiatischen und griechischen Frauenzimmer bekannt und wurde von ihnen zum Schwarzfärben der Augenbraunen gebraucht. Sein früherer Name Antimonium war schon im 8ten Jahrhunderte bekannt.

M. s. Basil. Valent. *Currus triumphalis antimonii*, pag. 90—400; ferner Plinii *hist. nat.* XXXII. cap. 6., und das 2te Buch der Könige IX, 30.

§. 72.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Spiessglanz kommt nur selten gediegen, häufiger mit Sauerstoff als Spiessglanzocker und Weissspiessglanzerz, oder mit Wasserstoffschwefel als Rothspiessglanzerz, am häufigsten aber mit Schwefel als dichtes, blätteriges, strahliges und haarförmiges Grauspiessglanzerz in der Natur vor. Es aus diesen Verbindungen rein darzustellen, ist Sache metallurgischer Beschäftigungen; dennoch aber ist es auch eine Aufgabe für den Chemiker und Pharmaceuten, aus dem Schwefelspiessglanz das Spiessglanzmetall regulinisch und völlig rein abzuscheiden. Dieser Zweck wird auf folgende Art am besten erreicht: Man erhitze in einem geräumigen hessischen Schmelztiegel 1 Theil (1 Pfund) eiserne Nägel oder reines gefeiltes Eisen bis zum Weissglühen, gebe hierauf behutsam 2 Theile (2 Pfund) reines gepülvertes Schwefelspiessglanz hinzu, versetze alles in vollkommenen Fluss und lasse es 2 Stunden lang darin. Hierauf giesse man alles in einen etwas erwärmten eisernen Giesspuckel aus, oder lasse die ganze Masse im Schmelztiegel ruhig erkalten. Nach dem Erkalten nehme man die geschmolzene Masse aus dem Giesspuckel oder Tiegel, und sondere den metallischen unten am Boden unter der Schlacke liegenden Theil (*Regulus antimonii*) ab. Sollte solcher, auf die noch unten anzuführende Art geprüft, Eisen enthalten, so schmelze man ihn auf die angeführte Art nochmahls mit dem 8ten oder 4ten Theil Schwefelspiessglanz und lasse das Ganze ruhig erkalten. Nach dem Erkalten sondere man den regulinischen Theil abermahls von den Schlacken ab, und lasse ihn zu seiner völligen Reinigung von den etwa noch anhängenden Schlacken und andern Unreinigkeiten, mit dem 8ten oder 12ten Theil Salpeter schmelzen. Ein auf solche Weise erhaltenes Spiessglanzmetall nannte man, ohngeachtet es kein Eisen ent-

halten durfte, eisenhaltigen Spiesglanzkönig (*Regulus antimonii martialis*).

§. 73.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung eines reinen Spiesglanzes.

Die Abscheidung des Spiesglanzmetalls aus seiner Verbindung mit Schwefel durch Eisen beruhet darauf, daſs das Eisen zum Schwefel des Schwefelspieſsglanzes eine stärkere Anziehung im glühend flüſſigen Zustande äuſsert, als das Spieſsglanzmetall, und damit Schwefeleisen bildet, welches leichter ist als das Spieſsglanzmetall, so daſs sich dieses darin niederschlagen und am Boden sammeln kann. Die Abscheidung eines noch im Spieſsglanze rückständigen Eisengehalts durch neuen Zusatz von Schwefelspieſsglanz beruhet auf denselben Gründen, worauf die Abscheidung des Spieſsglanzes vom Schwefel durch Eisen überhaupt beruhet. Das Schmelzen des Regulus mit Salpeter bewirkt, durch die Zerstörung, Oxydation und Auflösung der dem Regulus anhängenden Schwefeleisenschlacken, dessen völlige Reinigung.

§. 74.

Beschreibung der Eigenschaften des Spiesglanzes.

Das Spieſsglanz besitzt eine zwischen das Zinnweiſs und Silberweiſs fallende Farbe, einen starken metallischen Glanz und zeichnet sich durch ein blättriges strahliges Gefüge aus. Durch langsames Erkalten im geschmolzenen Zustande, und Abgieſsen des noch nicht erhärteten Theils, läſst es sich verschiedenartig krystallisirt darstellen; am häufigsten in octaëdrischer und würflicher Form. Durch diese Krystallisirung seiner Theilchen erscheint es auf seiner Oberfläche oft sternförmig krystallinisch (gestirnter Spieſsglanzkönig), und mit farrenkrautähnlichen Figuren. Es ist von mittlerer

Härte und Zusammenhang, aber so spröde, dass es sich pülvern läßt. Zerrieben verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; auch erregt es einen schwachen Geschmack. Seine Eigenschwere ist zwischen 6,702 bis 6,860. Es ist luftbeständig und zum Rosten unfähig. Es schmilzt bey 305° Reaumur und kommt beym Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen bis zum Weissglühen in eine Art Sieden, wobey es sich in Dämpfen verflüchtigt, die sich zu krystallinischen Blättchen verdichten. Beym Schmelzen in Berührung mit der Luft oxydirt es sich sehr leicht, läuft dabey dunkelblau an, und die sich dabey erhebenden weissen Dämpfe verdichten sich schnell zu nadelförmigen Krystallen (Spiessglanzblumen). Das Oxydiren ist um so lebhafter, je stärker die Hitze dabey ist, und erfolgt bey einer Hitze bis zum Verflüchtigen des Metalls mit Verbrennen. Wasser wird durch Spiessglanz ohne Erwärmung nicht zerlegt; ob aber dies im rothglühenden Zustande des Metalls der Fall ist, darüber ist noch kein direkter Versuch angestellt worden. Von der Salzsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas, besonders bey etwas Erwärmung, aufgelöst. Weit heftiger geschieht dies durch Salpetersäure, wobey es in einen oxydähnlichen Zustand versetzt wird, indem es salpetersaures Spiessglanzoxydul bildet, das durch blosses Schütteln mit genugsamem Wasser vollkommen in Säure und Oxyd zerlegt wird. Mit dem Sauerstoff scheint es nur 2 verschiedene Oxyde, ein schmutzig weisses (unvollkommenes) und ein rein weisses (vollkommenes) bilden zu können. Mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und Phosphor geht es Verbindungen ein; so wie auch mit Metallen.

§. 75.

Prüfungsmethode des Spiessglanzes auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des Spiessglanzmetalls wären wohl die durch Eisen, Bley und Kupfer. Um sich von deren Gegenwart oder Nichtgegenwart bey ei-

nem, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, Spieſsglanze zu überzeugen, läſst ſich folgender Maaſsen verfahren: Einen Theil davon pülvere man fein, vermiſche ihn mit 3 Theilen gereinigtem Salpeter, verpuffe das Gemenge im glühenden heſſiſchen Schmelztiegel, und ſondere durchs Abwaſchen das ſalzige Auflösliche von dem Oxyde ab. Iſt letzteres völlig weiſs und läſst damit digerirte reine Salzſäure durch blauſaures Eiſenkali keinen bedeutenden Niederſchlag fallen, ſo iſt das Spieſsglanz für rein von Eiſen zu halten. Einen andern Theil eines ſolchen Spieſsglanzes verwandle man mit 2 Theilen reiner, von Salzſäure freyer, Salpeterſäure in einen weiſsen einem Oxyde ähnlichen Stoff, waſche ſolchen mit 8 bis 12 Theilen Waſſer aus, neutraliſire es durch Kali oder Natron, und ſetze zu einem Theile der filtrirten Auflöſung etwas einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron und zu dem andern blauſaures Eiſenkali. Erfolgt mit erſterm kein weiſser und mit letzterm kein brauner Niederſchlag, ſo iſt es für frey von Bley- und Kupfergehalt zu erklären.

l) Vom Arſenik.

(*Arſenicum.* Arſenikmetall. Scherbenkobalt.)

§. 76.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Arſenik, als Metall, iſt erſt ſeit 1733 durch Brandt genauer und beſtimmter dargeſtellt worden, ohngeachtet ſein weiſses Oxyd, der weiſse Arſenik, ſchon im eilften Jahrhundert dem Avicenna bekannt war, auch noch früher, im erſten Jahrhundert nach Chriſti Geburt, eine natürliche Verbindung aus Arſenik und Schwefel, der rothe Arſenik, vom Dioſcorides angeführt wurde, und obſchon endlich ſelbſt Albert von Bollſtädt im 13ten Jahrhundert ein Verfahren

gekannt zu haben scheint, den Arsenik durchs Schmelzen des weissen Arseniks mit Seife im regulinischen Zustande darzustellen.

M. s. *Acta literaria et scientiarum Succ.* B. III. Jahrg. 1733. S. 39—43. Avicenna *liber canonis*; Venet. 1562. Pedacii Dioscoridei Anazarbei *de materia medica*, L. V. *interprete* Marc. Virgilio; Colon. 1529. fol. Albert v. Bollstädt *de Alchimia*, B. XXI. S. 9.

§. 77.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Arsenikmetall kommt in der Natur häufig gediegen, als sogenannter Scherbenkobalt, und auch häufig genug im Arsenikkies mit Eisen, im Rauschgelb mit Schwefel und noch mit andern metallischen Stoffen vereinigt vor. Es aus diesen Verbindungen sowohl im oxydirten als regulinischen Zustande rein darzustellen, ist Gegenstand eigener metallurgischer Beschäftigungen; aber dieser Zweck wird sehr häufig nebenher bey andern Hüttenarbeiten mit arsenikhaltigen Erzen erreicht.

§. 78.

Beschreibung der Eigenschaften des Arseniks.

Das Arsenikmetall besitzt eine stahlgraue, etwas ins Blauliche spielende Farbe, glänzt ziemlich beträchtlich, hat ein blätteriges Gefüge und krystallisirt beym Sublimiren in tetraëdrischen und octaëdrischen Formen. Seine Eigenschwere ist 8,310. Es ist ein sehr sprödes und wenig hartes, geschmack- und geruchloses Metall. An der Luft verliert es bald seinen Metallglanz, und wird auf seiner Oberfläche mit einem schwärzlichen Oxyde überzogen. Es ist unter den Metallen das flüchtigste, so dass es schon vor seinem Schmelzen Dampfgestalt annimmt. Beym Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich sehr leicht, und wird in arsenige Säure verwandelt, die sich als knoblauchartig riechende Dämpfe verbreitet,

in

in der Kälte aber leicht wieder verdichtet. Mit dem Sauerstoffe scheint es sich in 3 verschiedenen Verhältnissen zu verbinden und dadurch das schwarze (unvollkommene) Arsenikoxyd, die arsenige Säure, (weißes Arsenikoxyd, weißes Arsenik) und die Arseniksäure zu bilden. Mit dem Schwefel verbindet es sich zu 2 verschiedenen Mischungen, dem rothen und gelben Arsenik oder Auripigment. So auch vereinigt es sich mit dem Phosphor zum Phosphorarsenik und mit vielen Metallen zu eigenen Metallgemischen, ja selbst mit dem Wasserstoffe zu einer gasförmigen Verbindung, dem Arsenikwasserstoffgase.

§. 79.

Prüfungsmethode des Arseniks auf mögliche Verunreinigungen.

Sollte der Fall eintreten, daß das Arsenik mit andern ihm äußerlich ähnlichen Stoffen verunreinigt wäre, und dadurch der Apotheker und Chemiker solches zu prüfen genöthigt würde, so dürfte dies leicht durchs Erhitzen einer Portion desselben an einem sichern, von Menschen entfernten Orte, bis zur völligen Verflüchtigung des Arseniks und Untersuchung des Rückstandes, auf die schon angezeigte und noch anzuzeigende Art geschehen können.

m) Vom Mangan.

(*Manganum.* Braunsteinmetall. Braunsteinkönig. Magnesium.)

§. 80.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Mangan ist erst seit 1770 von Kaim und Winterl, auch späterhin von Gahn und Bergmann, im regulinischen Zustande dargestellt worden, obschon es weit länger im oxydirten Zustande, selbst schon von

Roger Baco im Anfange des 13ten Jahrhunderts, gekannt wurde.

M. f. *de metallis dubiis etc.* Viennae 1770. p. 48. Von der Blutlauge. Wien 1790. p. 49. Bergmann *opuscula II.* p. 201 u. 211. *De alchemia libellus, cui titulum fecit speculum alchemiae*, C. III. p. 614.

§. 81.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Die Natur liefert bis jetzt das Mangan noch nicht im gediegenen Zustande, sondern immer mit Sauerstoff oder mit Schwefel verbunden; jedoch am häufigsten mit ersterem als graues, rothes und schwarzes Manganoxyd (Braunstein, Braunsteinerz, Graubraunsteinerz), und seltener mit letzterem als Manganglanz. Es ist Sache des Chemikers, es aus diesen Verbindungen rein darzustellen; denn der Pharmaceut hat, da er bis jetzt nur blofs das oxydirte Mangan zu seinen Arbeiten anwendet, noch keine Veranlassung dazu gehabt. Wenn aber dies erst einmahl der Fall seyn sollte, so dürfte folgendes Verfahren nach John das beste seyn: Man nehme einen hessischen Schmelztiegel, streiche ihn mit kieselerdehaltiger Thonmasse aus, in welche so viel Kohlenpulver, als möglich, eingedrückt worden war, und lasse ihn völlig austrocknen. Jetzt nehme man, bis zum Verlust aller Säure, geglühetes, kohlenstofffaures, mehrere Mahle mit Oel gemengtes, und wieder, zur Zerstörung dieses, erhitztes graues Manganoxyd (Braunstein), stofse es mit etwas Oel zu einer festen Masse an, gebe ihr die Gestalt des untern Tiegelraumes, und lege sie in den Kohlentiegel. Diesen fülle man nun mit Kohlenpulver, gebe allmählig $\frac{1}{2}$ Stunde lang mäfsiges Feuer, kütte hierauf einen Deckel auf, und bringe die Masse so noch $1\frac{1}{2}$ Stunde in ein so heftiges Feuer vor das Gebläse, als der Tiegel nur immer zu ertragen vermag. Das Mangan wird man nun, durch Hülfe des

Kohlenstoffs desoxydirt, in mehr oder weniger kleinen metallischen Körnern am Boden des Tiegels finden.

§. 82.

Beschreibung der Eigenschaften des Mangans.

Das Mangan ist ein weisses, ins Graue spielendes, stark glänzendes, sehr hartes, sprödes, körniges, uneben brüchiges Metall, das an der Luft einen ganz eigenen, dem stinkenden Fett ganz ähnlichen, Geruch entwickelt. Nach dem Platin ist es das strengflüssigste Metall, denn es schmelzt erst bey 160° Wedgewood. Es ist nicht luftbeständig, sondern verliert beynahe augenblicklich seinen Glanz und zerfällt zu einem weisslich graugefärbten Oxyde, das nach und nach in ein braunrothes, braunes und zuletzt schwarzes, in Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff der Luft, übergeht. Das Wasser wird dadurch sehr leicht zerlegt, und das Metall zerfällt zu einem bräunlichen Oxyde. Man kennt bis jetzt fünf verschiedene Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff, nämlich: ein grünes, ein weisses, ein rothes, ein braunes und ein schwarzes Oxyd.

Fünfte Abtheilung.

Von den oxydirten metallifchen Stoffen. (*Metalloxyde. Metallkalke. Metallgläſer.*)

a) Von den Goldoxyden. (Goldkalk. *Aurum oxydatum.*)

§. 83.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Daſs man das Gold ſchon zu Libav's Zeiten, welcher in der letzten Hälfte des 16ten und in der erſten des 17ten Jahrhunderts lebte, und vielleicht noch früher, im oxydirten oder verkalkten Zuſtande, durch Hülfe der Auflöſung und Niederſchlagung darzuſtellen gewuſst habe, ergiebt ſich aus deſſen noch unten anzuführender Schrift. Ohne Zweifel aber war dies anfänglich nur in einem unreinen Zuſtande der Fall, und ſeine reinere Darſtellung wurde wohl erſt ſpäterhin kennen gelernt. So zeigte Camus 1773, daſs, wenn Goldplättchen zwiſchen zwey Glasplatten gelegt und ein elektriſcher Funken durchgeleitet werde, man ein purpurrothes Oxyd des Goldes erhält. In neuern Zeiten hat man in der elektriſchen Säule Volta's ein Mittel gefunden, beſagtes Oxyd leichter darzuſtellen.

M. ſ. *Alchemia* B. II. Tr. I. C. 33. *de magiſteriis* pag. 183. Ferner: Thomas Thomſon's Syſtem der Chemie, aus dem Engliſchen überſetzt von Friedrich Wolf, 1. B. S. 126. 127.

§. 84.

Von der Gewinnung und Darſtellung des vollkommenen Goldoxyds im reinen Zuſtande.

Von den verſchiedenen bis jetzt bekannten Goldoxyden, welche das purpurrothe (unvollkommene) und das gelbe (vollkommene) ſind, intereſſirt den Pharmaceuten bloſs das gelbe oder vollkommene Goldoxyd, als Baſis des Knallgoldes, welches ſonſt häufig, jetzt aber nur ſehr ſelten als Arzneymittel gebraucht wurde. Das gelbe Goldoxyd wird folgender Maaſsen erhalten: Man übergieſse 1 Theil fein zerſchnittenes ganz reines Gold in einem geräumigen Medicinglaſe mit 4 Theilen reiner Salzſäure von 1,140 Eigenſchwere und reiner Salpeterſäure von 1,200 Eigenſchwere (Goldſcheidewaſſer), und ſtelle alles zum ruhigen Aufeinanderwirken eine Zeitlang hin. Sollte ſich hierdurch und unter Anwendung von etwas Wärme gegen das Ende der gegenſeitigen Einwirkung der genannten Stoffe, welches ſich durch das Aufhören der Entwickelung von ſalpeterſauren Dämpfen zu erkennen giebt, nicht alles Gold aufgelöſt haben, ſo gebe man nach Maaſsgabe des rückſtändigen unaufgelöſten Goldes noch 1 bis 2 Theile der angeführten Miſchung aus Salzſäure und Salpeterſäure hinzu, und verfahre wie vorhin. Iſt jetzt die Auflöſung des Goldes vollkommen bewirkt, ſo verdünne man ſie mit 10 bis 12 Theilen deſtillirten Waſſers, miſche hierauf eine Auflöſung von reinem Aetzkali, oder beſſer Aetzbaryt, keinesweges aber von Ammonium, ſo lange hinzu, bis das Alkali etwas vorſticht, welches ſich durchs Braunfärben des Gelbwurzelpapiers zu erkennen geben wird, und ſtelle alsdann das Gemiſch ruhig zum Abſondern des Goldoxyds bey Seite. Dieſe Abſonderung erfolgt, nach den Erfahrungen mehrerer Chemiker, oft ſehr langſam, erſt nach einigen Stunden, und in der Flüſſigkeit bleibt immer ein groſser Antheil Goldoxyd, wahrſcheinlich in einer Tripelverbindung

mit der Säure und dem zugesetzten Alkali, zurück. Der Niederschlag vom Goldoxyde, der anfangs gelb erscheint, wird während des Auswaschens und Trocknens schwarz, und ist dann nach Proust eine Mischung aus dem größten Theile regulinischen Goldes und einem geringern Antheile gelben Goldoxyds.

§. 85.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung des gelben Goldoxyds.

Wenn Gold mit einem Gemische aus Salpetersäure und Salzsäure übergossen wird, so erfolgt die Auflösung des Goldes dadurch, daß die Salzsäure durch einen Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure in Chlorin (oxydirte Salzsäure) verwandelt wird, welche die Eigenschaft besitzt, dem Golde ihren Sauerstoff abzutreten, es dadurch in Goldoxyd zu verwandeln, es in diesem Zustande aufzulösen und sich damit zum salzsauren Goldoxyde, oder nach Davy unmittelbar zum Chloringolde zu verbinden. Während dieses erfolgt, entweicht die eines Theils Sauerstoffs durch die Salzsäure beraubte Salpetersäure in Gasform als Salpetergas, welches nicht nur das sich bey Auflösung des Goldes auf die angeführte Art zeigende Aufbrausen, sondern auch die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung mit der atmosphärischen Luft bilden, bewirkt, und welche letzteren Erfolge besonders durch die sich bey der Auflösung entbindende Wärme befördert werden. Die so entstandene Verbindung des Goldes mit dem Chlorin, oder des Goldoxyds mit der Salzsäure, wird durch das zugesetzte Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzt, indem die Salzsäure sich mit dem zugesetzten Kali oder Baryt zum salzsauren Kali oder Baryt, oder das Chlorin sich mit dem einen oder andern dieser Stoffe zum Chlorinkali oder Chlorinbaryt vereinigt, wodurch das Goldoxyd getrennt

wird, welches sich allmählig aus der Flüssigkeit niederschlägt, bis auf einen Antheil, der mit der Salzsäure und dem Kali oder dem Baryt eine Tripelverbindung macht und dadurch aufgelöst bleibt. Beym Auswaschen und Trocknen wird ein Theil des Goldoxyds durch den Einfluss des Lichts seines Sauerstoffs beraubt und das Gold wieder hergestellt; daher ist das Produkt der Arbeit ein Gemenge von regulinischem Golde und Goldoxyde. Das Ammonium darf deshalb nicht zur Niederschlagung des Goldoxyds angewendet werden, weil sich ein Theil davon mit diesem zum Knallgolde vereinigen würde.

§. 86.

Beschreibung der Eigenschaften des gelben oder vollkommenen Goldoxyds.

Es wird durch den Einfluss des Lichts allmählig regulinisch wieder hergestellt, und bildet alsdann mit dem noch nicht wieder hergestellten ein dunkelbraunes Gemenge. Durch mäßige Glühhitze wird es ohne Zusatz von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen oder sonstigen dem Sauerstoff verwandten Stoffen ebenfalls und vollkommen regulinisch wieder hergestellt, wodurch sein Sauerstoffgehalt als reines Gas entweicht. Mit Aetzammonium befeuchtet, geht es in Knallgold (*Aurum fulminans*) über. Mit sehr vielen Säuren vereinigt es sich zu Goldsalzen verschiedener Art, die im aufgelösten Zustande vermittelst Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Phosphor, Kohle, Zink, Eisen, Kupfer, grünen Eisenvitriol, die den Sauerstoff stärker als das Gold anziehen, zerlegt werden und das Gold regulinisch fahren lassen. Das reine Goldoxyd soll nach Richter gegen 20 Procent Sauerstoff enthalten.

§. 87.

Prüfungsmethode des Goldoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Um ein Goldoxyd auf mögliche Verunreinigungen mit andern Stoffen zu prüfen, so darf man nur einen geringen Antheil davon in einem kleinen Schmelztiegel glühen. War das Goldoxyd rein, so wird es vollkommen regulinisch hergestellt werden; enthielt es aber Kupfer-, Zinn- und andere Oxyde unedler Metalle, so werden diese unreducirt zurückbleiben, und werden sich durchs Auflösen in Salzsäure oder reiner Salpetersäure leicht vom Golde, welches unaufgelöst zurückbleibt, trennen, und auf die schon mehr angeführte Art darstellen und prüfen lassen. Sollte man Silber dabey vermuthen, so darf man das Goldoxyd nur mit Salzsäure digeriren, welche zwar das Goldoxyd, aber nicht das Silberoxyd auflösen, sondern sich mit diesem zum unauflöslichen salzsauren Silber vereinigen wird. Bey der Prüfung des Goldoxyds durchs Glühen muss man jedoch sehr behutsam seyn und es in kleinen Portionen vornehmen, weil das Goldoxyd durch die Länge der Zeit Ammonium aus der Luft könnte eingesogen haben, und dadurch, wenigstens zum Theil, in Knallgold verwandelt worden seyn.

b) Von den Silberoxyden.

(Silberkalk, *Argentum oxydatum.*)

§. 88.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Silber in oxyd- oder kalkförmigem Zustande darzustellen, scheint man vor Bergmann's und Lavoisier's Zeiten, oder wenigstens in der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts, nicht gekannt zu haben; auch läſst es sich nicht mit Bestimmtheit angeben, welcher Chemiker zuerst eines Silberoxyds oder Kalks gedenkt.

Proust verdanken wir seit 1806 die Kenntnifs von 2 Oxydationsstufen des Silbers. Nach dessen Angabe erscheint es auf der einen als unvollkommenes Oxyd (Silberoxydul), bräunlich gefärbt, auf der andern als vollkommenes Oxyd (Silberoxyd), schmutzig bräunlich olivengrün.

M. s. dessen Abhandlung: Thatsachen zur Geschichte des Silbers, in Gehlen's Journal der Physik und Chemie, 1. Band S. 518—526, übersetzt aus dem *Journal de Physique etc.*, *Mars* 1806. T. LXII. pag. 211—224.

Ob es noch ein eisenfarbenes überoxydirtes Silberoxyd gebe, wie Ritter will gefunden haben, und ob das beym Verbrennen des Silbers durch den elektrischen Funken der Säule Volta's erhaltene grünliche Oxyd ein eigenes Oxyd des Silbers sey, dies müssen erst mehrere Versuche bestimmt ausmitteln.

§. 89.

Von der Gewinnung und Darstellung des vollkommenen Silberoxyds im reinen Zustande.

Von den im vorigen §. angeführten zwey Silberoxyden interessirt den Pharmaceuten blofs das vollkommene oder bräunlich olivengrün gefärbte Silberoxyd, welches sich am reinsten folgender Maafsen bereiten läfst: Man übergiesse 1 Theil fein zerstücktes reines vorzüglich kupferfreyes Silber mit 2 bis 3 Theilen mäfsig starker reiner Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere in einem geräumigen Mixturglase, und lasse beide Stoffe zur gegenseitigen Einwirkung und Auflösung des Silbers einige Zeit stehen, indem man dabey die Auflösung der Mischung durchs Hinstellen derselben auf mäfsig erwärmten Sand noch beschleunigen kann. Erfolgen keine rothen oder gelben Dämpfe mehr, ohngeachtet das Silber noch nicht völlig aufgelöst ist, so setze man nach Verhältnifs des unaufgelösten Silbers noch $\frac{1}{2}$ bis 1, oder auch 2 Theile derselben Salpetersäure hinzu und

verfahre wie vorhin, bis die Auflöſung des Silbers vollendet iſt. Hierauf verdünne man ſie mit 8 bis 12 Theilen deſtillirten Waſſers, ſetze alsdann ſo lange eine Auflöſung von Aetzkali (reine Aetzkalilauge), oder beſſer von Aetzbaryt, auch Kalkwaſſer hinzu, bis die Flüſſigkeit etwas wenig alkaliſch iſt, und ſtelle ſie endlich bis zum ruhigen Abſondern des Silberoxyds bey Seite, welches bisweilen erſt in mehreren Stunden, auch wohl erſt in mehreren Tagen erfolgt. Iſt die Abſonderung endlich geſchehen, ſo gieſse man die überſtehende Flüſſigkeit behutſam ab, waſche das rückſtändige Silberoxyd noch einige Mahle mit Waſſer aus, trockne es alsdann behutſam, und verwahre es gegen das Licht und die Luft, welches erſtere desoxydirend darauf wirkt, und aus welchem letztern es mit der Zeit Ammonium anziehen und wenigſtens zum Theil in Knallſilber verwandelt werden kann, beſonders wenn die Luft, wo es ſich aufbewahrt befindet, durch Ammonium ausdünſtende thieriſche Körper damit geſchwängert iſt. Die zuerſt nach der Fällung abgegoſſene Flüſſigkeit überſetze man mit etwas Salzſäure, wodurch eine Portion noch aufgelöſt gebliebenen Silbers zum ſalzſauren Silber abgeſchieden wird, welches zur Darſtellung des Silbers daraus auf die oben §. 36. angeführte Art behandelt werden kann.

§. 90.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung des vollkommenen Silberoxyds.

Wenn reines Silber mit reiner mäſsig ſtarker Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo entreiſst das Silber einem Theile der Salpeterſäure ſo viel Sauerſtoff, daſs es ſich in vollkommenes Silberoxyd verwandelt, welches von einem andern Antheil unveränderter Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Silberoxyd aufgelöſt wird. Während deſſen die Anziehung des Sauerſtoffs eines Theils der Salpeterſäure erfolgt, ſo entweicht die eines

Theils ihres Sauerſtoffs beraubte Salpeterſäure als Salpetergas, welches bey ſeinem Entweichen die Flüſſigkeit ſowohl zum Schäumen bringt, als auch beym Berühren mit der atmoſphäriſchen Luft, durch Anziehung von Sauerſtoff in ſalpetrige Säure verwandelt, rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Beym Zuſatz des Kali's, des Baryts oder Kalks zur Auflöſung des ſalpeterſauren Silbers, tritt die Salpeterſäure an dieſe, und das Silberoxyd wird bis auf einen geringen Antheil ſich auszuſcheiden genöthigt. Aetzammonium darf deshalb nicht zur Fällung des Silberoxyds genommen werden, weil ſonſt gar leicht Knallſilber, ein fürchterlich zerſtörendes, höchſt leicht und aufs heftigſte, ſelbſt in ſehr kleinen Mengen und bey dem geringſten Druck verpuffendes Präparat, entſtehen könnte.

§. 91.

Beſchreibung der Eigenſchaften des vollkommenen Silberoxyds.

Das vollkommene Silberoxyd zeichnet ſich auſser ſeiner Farbe, auch noch durch folgende Eigenſchaften aus. In mäſsiger Glühhitze verliert es ohne irgend einen Zuſatz ſeinen Sauerſtoff und wird zu Silber reducirt. Mit beynahe allen Säuren verbindet es ſich zu Silberſalzen. Mit Ammonium übergoſſen entſteht das ſchon erwähnte und in ſeinen fürchterlichen Wirkungen beſchriebene Knallſilber, deſſen Bereitung und Behandlung, auch dieſer ſeiner fürchterlichen, ſo leicht herbeygeführt werdenden Wirkungen halber, die höchſte Behutſamkeit erfordert. Die Auflöſung deſſelben in Salpeterſäure fället die Lackmustinctur nicht zu einem blauen Lack. Kupfer, Queckſilber und grünes ſchwefelſaures Eiſen ſchlagen das Silber aus jener Auflöſung reguliniſch nieder, und auch das Licht wirkt desoxydirend auf das Silberoxyd. Nach Bucholz enthält es in 100 Theilen $90\frac{30}{33}$ Silber und $9\frac{3}{33}$ Sauerſtoff, womit auch Prouſt's und Roſe's Angaben beynahe völlig übereinſtimmen.

§. 92.

Prüfung des Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Um das Silberoxyd auf feine Reinheit zu prüfen, fo kann es auf die §. 87. beym Goldoxyde angeführte Art behandelt werden. Erfolgt durchs Glühen eine vollkommene Reduction des Silbers, fo ift es für rein von Beymifchungen mit andern metallifchen Stoffen zu halten. Im Gegentheile mufs man auf die fchon §. 40. beym Golde angeführte Art Beymifchungen von Kupfer, Zinn, Bley und dergleichen zu entdecken fuchen.

c) Von den Queckfilberoxyden.

(Queckfilberkalk. *Hydrargyrum oxydatum.*)

§. 93.

Vorzüglichfte Data aus der Gefchichte und Literatur.

Man unterfcheidet bis jetzt vier verfchiedene Zuftände der Oxydation des Queckfilbers, und nimmt dem zu Folge an: 1) ein graues Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum grifeum*, Protoxyd des Queckfilbers); 2) ein fchwarzes Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum nigrum*, Deutoxyd des Queckfilbers); 3) ein gelbes Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum flavum*, Tritoxyd des Queckfilbers); 4) endlich ein rothes Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*, Peroxyd des Queckfilbers). Von diefen Oxyden find dem Pharmaceuten vorzüglich das fchwarze und rothe wichtig; bey weitem weniger ift dies der Fall mit dem grauen und gelben.

Das graue Queckfilberoxyd (*Aethiops mercurii per fe*), welches nicht als Arzneymittel angewendet wird, fondern nur blofs bey der Bereitung mehrerer Arzneymittel vorkommt, und fich dabey felbft bildet, als z. B. bey der Bereitung der grauen Mercurial- oder Queckfilberfalbe (*Unguentum hydrargyri cinereum*), bey der

des *Mercurii alcalisati*, *tartarisati*, *saccharati* und noch einigen andern Arzneymitteln, dessen Existenz jedoch Vogel läugnet, hingegen vielmehr annimmt, dass der dafür gehaltene Stoff ein blosses höchst fein zertheiltes regulinisches Quecksilber sey, wurde zuerst von Boerhaave, der in der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts vorzüglich wirkte, durch anhaltendes Schütteln des Quecksilbers in einem Glase mit atmosphärischer Luft dargestellt.

M. s. philosophische Transactionen B. XXXVIII. 1733. und dessen *Diss. duae de mercurio in suo opusculo* pag. 129.

Das eigentliche schwarze Quecksilberoxyd scheint Saunder zuerst um's J. 1776 dargestellt zu haben.

M. s. dessen Abhandlung: Sammlung auserlesener Abhandlungen zum Gebrauch für praktische Aerzte, B. III. 1776. Stück 3.

Seine Bereitung wurde auf eine etwas sicherere Weise von Moskat 1797 gelehrt.

M. s. Hartenkeil's medicinisch-chirurgische Zeitung 1797. N. 56. S. 15.

Im J. 1786 lehrte Hahnemann die Darstellung eines andern schwarzen Quecksilberoxyds, das er auflösliches Quecksilber nannte. Bey seiner Bereitung besteht das Wesentlichste in der Darstellung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Behandeln des reinen Quecksilbers in der Kälte mit mässig starker Salpetersäure, Auflösung des durch Krystallisiren erhaltenen Salzes in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers, behutsamen Zusatz von reinem flüssigen Aetzammonium, so lange als noch ein schwarzer Niederschlag erfolgt, und gehöriges Aussüssen und behutsames Trocknen des erhaltenen schwarzen Niederschlags im Schatten und in trockner Luft.

M. s. dessen Abhandlung 1) in Baldinger's neuem Magazin für Aerzte, B. XI. 1789. Stück 5. Abhandlung III. 2) in den chem. Annalen 1790. B. II. St. 7. S. 22—28.

Da die Vorschriften zu diesem Verfahren, besonders die anfangs mitgetheilten, eines Theils zu unsicher und unbestimmt, andern Theils zu weitschweifig und daher wenig vortheilhaft waren, so beschäftigten sich mit der Verbesserung derselben viele Chemiker, als: Göttling, Hecker, Fischer, Gren, Hermbstädt, Trommsdorff, Rose; Bucholz, Schulze und mehrere andere. Unter den hieraus sich ergebenden bessern Vorschriften war die von Schulze (1802) gegebene die beste, welche bey richtiger Anwendung immer ein richtiges Resultat zu geben schien. Zu Folge derselben sollte man 1 Theil concentrirter Salpetersäure mit 4 Theilen destillirten Wassers mischen, und in einem enghalsigen Kolben mit 4 Theilen Quecksilber in Berührung setzen; dieses Gemisch auf warmen Sand stellen und bey einer Temperatur von 120 bis 140° Fahrenheit so lange erhalten, bis keine merkliche Einwirkung der Säure auf das Quecksilber mehr zu bemerken wäre. Hierauf sollte die Wärme des Sandbades auf 200 bis 210° Fahrenheit erhöhet, in diesen Graden 3 bis 4 Stunden erhalten, alsdann aber bis zum Sieden verstärkt, damit wieder ½ Stunde angehalten und endlich die Auflösung noch siedend heifs in ein Gefäfs mit 50 Theilen destillirten Wassers gegeben und durchs Umrühren vereinigt werden. Wenn während des Siedens zu viel Wasser verdampft wäre, so dafs sich etwas salpetersaures Quecksilber auszuscheiden anfinge, so sollte sogleich durch Zusatz von etwas siedendem Wasser die fernere Ausscheidung von Quecksilbersalz verhindert werden. Aus der verdünnten, durchs Filtriren von der geringen Portion unaufgelösten Quecksilbers befreyeten, Auflösung sollte man nun nach und nach mit flüssigem Aetzammonium einen schwarzen Niederschlag fällen und so lange damit fortfahren, bis solcher nicht mehr schwarz erscheine u. s. f.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, VIII. St. 47 1802. S. 464—469.

Bucholz, der 1806 dieses Verfahren Schulzens prüfte, fand, daſs es, ohngeachtet seiner Vorzüge vor den übrigen, doch nicht, wie Schulze anführt, einen durchaus schwarzen Niederschlag liefere, und daſs es überhaupt sowohl nie ein immer gleiches Resultat gebe, als auch noch zu umständlich und zu wenig vortheilhaft sey, und daher wohl noch einer Verbesserung bedürfe.

M. s. Berlinisches Jahrbuch für die Pharmacie, 1806. S. 207 — 235.

Späterhin mittelte nun Bucholz 1810 selbst ein Verfahren aus, das schwarze auflösliche Quecksilber Hahnemann's auf die möglichst vortheilhafte und beste Art und von der besten Beschaffenheit zu erhalten, welches das unten angeführte ist.

M. s. dessen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 19ten Bandes 1stes St. S. 32 — 44.

Mit diesem auflöslichen Quecksilber Hahnemann's kommt in etwas der früher bekannt gewordene Black-sche Quecksilberniederschlag überein, welcher die Veranlassung zur Entdeckung des erstern gab.

Auf die Gegenwart eines gelben Quecksilberoxyds in manchen Quecksilbersalzen hat in neuern Zeiten Thomson aufmerksam gemacht.

Das rothe Quecksilberoxyd, welches man durchs Zerstören des salpetersauren Quecksilbers in der Hitze erhält, führte der berühmte Lull aus Palma auf der Insel Majorka in der letzten Hälfte des 13ten Jahrhunderts bereits als bekannt an.

M. s. dessen *Experimenta nova* XVI. bey Manget S. 835.

Auch das rothe Quecksilberoxyd, welches durch bloſses Erhitzen des Quecksilbers beym Zutritt der Luft ohne Zusatz von Salpetersäure erhalten wird, wurde

von Boyle schon gegen Ende des 17ten Jahrhunderts als bekannt angeführt.

M. s. dessen Werk: *of the mechanical origin of corrosiv and corrosibility.* Exper. III. Works, B. III. S. 631.

Viele Chemiker bemüheten sich in der Folge, das rothe Quecksilberoxyd, sowohl das für sich bereitete, als auch das mit Salpetersäure bereitete, vortheilhafter darzustellen. Unter diesen war in neuern Zeiten van Mons, welcher 1799 vorzüglich darauf aufmerksam machte, dass bey der gewöhnlichen Bereitungsart des rothen Quecksilberoxyds aus dem salpetersauren Quecksilber zu viel Säure unbenutzt verloren gehe, welche wohl zur Umwandlung von noch mehr Quecksilber in Oxyd verwendet werden könnte.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 2. Bd. 1799. S. 742—743.

Fischer zeigte sich hierauf aufmerksam und mittelte 1802 ein Verfahren aus, wodurch nicht nur die Hälfte Salpetersäure gespart, sondern auch die Retorte erhalten und das Oxyd als feines Pulver dargestellt wird.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 8. Bd. 1802. S. 54—55.

Lichtenberg bestätigte nicht nur diese Angabe Fischer's 1803, sondern beleuchtete auch diesen Gegenstand genauer.

Am e. a. O. 10. Bd. 1803. S. 497—511.

§. 99.

Beste Bereitungsart des sogenannten Hahnemannischen auflöslichen Quecksilbers.

Das Hahnemannische auflösliche Quecksilber (*Mercurius solubilis H.*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, schwarzes Quecksilberoxydul, schwarzes Quecksilberoxydulat mit einer dreyfachen Verbindung

von

von Ammonium, Salpeterſäure und Queckſilber gemengt) wird, nach Bucholz Vorſchrift, am ſicherſten und beſten, wie folgt, bereitet: Man ſetze 2 Unzen reine durch Rectification von Salzſäure und Schwefelſäure, auf die unten gehörigen Orts angeführte Art, befreyete Salpeterſäure von 1,230 Eigenſchwere mit $2\frac{1}{2}$ Unzen reinen rectificirten Queckſilbers, oder von beiden Stoffen im gleichen Verhältniſſe gröſsere Mengen, in einem 8 Unzen, oder nach Verhältniſs der zu behandelnden gröſsern Menge Materialien, mehr Waſſer zu halten fähigen Mixturglaſe oder Kölbchen in Berührung, und ſtelle das Ganze zur Verſtärkung der gegenſeitigen Auflöſung auf mäſsig erwärmten Sand, der im Verhältniſs der ſchwächer werdenden gegenſeitigen Einwirkung allmählig etwas mehr erwärmt werden muſs. Iſt durch dieſes Verfahren die gröſsere Menge des Queckſilbers aufgelöſt, und nun der Zeitpunkt eingetreten, wo das Entwickeln von Salpetergas aufgehört hat, und daraus folglich auf kein ferneres gegenſeitiges Einwirken der Stoffe mehr zu ſchlieſsen iſt, ſo laſſe man alles noch einige Zeit mäſsig bis faſt ans Sieden erhitzt mit einander bis zu dem Zeitpunkte in Berührung, wo ſich das Queckſilber nicht merklich mehr verringert; hierauf bringe man das Ganze durch ferneres Erhitzen, am beſten zuletzt, in eine porcellanene oder wohl glaſurirte irdene Schale ausgegoſſen, unter anhaltendem Umrühren zur Trockne. Das ſich jetzt noch ausſcheidende Queckſilber wird bey Anwendung der obigen Menge gegen 2 Drachmen betragen, wenn während der Arbeit ſich kein gelber Salpeterturpeth gebildet hatte, in welchem Falle auch wohl ſämmtliches Queckſilber verſchwunden ſeyn kann. Man reibe nun das noch reguliniſch zugegen ſeyende Queckſilber mit der halb trocknen Salzmaſſe mäſsig erwärmt in Form eines dicken Breyes, durch etwas Waſſer verſetzt, etwa eine halbe bis eine Stunde, bis es völlig verſchwunden iſt. Oder wenn kein reguliniſches Queckſilber nach dem Verdunſten der

Salzmaſſe mehr zugegen war, ſo verfahre man auf die ſo eben angezeigte Art mit $\frac{1}{2}$ Unze friſch hinzugeſetzten Queckſilbers. Nach hinreichendem Reiben des beſchriebenen Gemenges ſetze man es im fein gepülverten Zuſtande mit 12 Unzen und bey einer gröſsern Menge behandelter Materialien mit einer verhältniſsmäſsig gröſsern Menge deſtillirten Waſſers in einem Arzneyglaſe in Berührung, ſchüttele alles tüchtig um und erwärme es faſt bis zum Sieden. Wird etwas von der dadurch entſtandenen, über dem unaufgelöſten Salze ſtehenden, Auflöſung durch reines ätzendes Kali nicht röthlich oder braunroth, ſondern rein ſchwarz niedergeſchlagen, ſo enthält ſie kein ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mehr, ſondern alles iſt, dem Zwecke dieſer bisherigen Arbeit gemäſs, in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul verwandelt. Man tröpfele nun zu der heiſsen Flüſſigkeit zur Bewirkung der Auflöſung des noch unaufgelöſten Queckſilberſalzes allmählig reine Salpeterſäure unter lebhaftem Umſchütteln mit der Vorſicht hinzu, daſs nicht mehr freye Säure hinzukomme, als eben zur Auflöſung der Salzmaſſe nöthig iſt. Man wird dazu bey der angeführten Menge von Stoffen $\frac{1}{2}$ Unze, höchſtens 6 Drachmen, und, wenn ſich Salpeterturpeth gebildet hätte, und folglich auch mehr Queckſilberſalz nach dem angeführten gebildet worden wäre, 1 Unze reiner Salpeterſäure von den oben angeführten Eigenſchaften nöthig haben. Endlich ſondere man durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die Auflöſung von dem unveränderten Queckſilber, welches 30 bis 40 Gran, oder, wenn $\frac{1}{2}$ Unze friſches Queckſilber hinzugefügt worden iſt, 90 bis 100 Gran betragen wird, ab. Die auf eben angezeigte Art bereitete Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul gieſse man nun in ein geräumiges gläſernes Gefäſs (Kolben oder Vorlage), worin ſich 12 bis 16 Pfund deſtillirtes oder reines Regenwaſſer befinden, und gebe nun allmählig und behutſam unter öfterem Umſchütteln ſo lange flüſſiges Aetzammonium hinzu,

bis ſich entweder ein weiſslicher Niederſchlag auszuſcheiden anfängt, oder, um ſicherer zu gehen, damit der Niederſchlag nicht zu hell ausfalle, nur ſo lange, bis etwas der filtrirten Flüſſigkeit mit Aetzammonium keinen gehörig dunkeln Niederſchlag mehr bildet. Man wird hierzu bey der angegebenen Menge Materialien 1½, höchſtens 2 Unzen, und im Fall ſich beym Verdunſten der Salzmaſſe Salpeterturpeth gebildet hätte, 2 bis höchſtens 2 Unzen und 2 Drachmen eines ſolchen flüſſigen Aetammoniums bedürfen, desgleichen man nach der von mir im Apothekeralmanach für 1805 S. 20 u. f. mitgetheilten und unten gehörigen Orts angeführten Vorſchrift erhält.

Um zu verhüten, daſs das Aetzammonium hierbey nicht zu desoxydirend auf den Theil der Queckſilberauflöſung wirke, mit welchem es zunächſt in Berührung kommt, und nicht zu viel Oxyd ſelbſt zum reguliniſchen Queckſilber dadurch wieder herſtelle, wie es immer der Fall unter dieſen Umſtänden zu ſeyn ſcheint (wenigſtens ſpricht dafür die ſich dabey bildende metalliſche Haut, womit ſich die Oberfläche der Flüſſigkeit bedeckt), ſo thut man ſehr wohl, die beſtimmte Menge Aetzammonium vor der Anwendung zum Niederſchlagen mit 8 bis 12 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer zu vermiſchen. Der von der überſtehenden Salzflüſſigkeit durchs Abgieſsen und durch zweymahliges, mit 12 bis 18 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer als er ſelbſt beträgt, veranſtaltetes Auswaſchen befreyete Niederſchlag, wird nun auf ein ſauberes Filter geſammelt, durch wiederholt umgeſchlagenes Flieſspapier und gelinden Druck vom gröſsten Theile der anhängenden Feuchtigkeit befreyt und hierauf, wo möglich, nur in trockner Luft oder doch nur in ſehr mäſsiger Wärme getrocknet. Der auf die beſchriebene Art von den angeführten Materialien erhaltene ſchön - grauſchwarze Niederſchlag wird 1¾ bis 2 Unzen und ½ Drachme betragen. Aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit läſst ſich noch durch fernern Zuſatz von Aetzam-

monium ein hellgrauer, zu andern Zwecken zu benutzender und gegen 6 Drachmen betragender, Niederſchlag ausſcheiden.

§. 95.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitungsart des Hahnemanniſchen auflöslichen Queckſilbers.

Um ein vollkommen von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd befreyetes ſalpeterſaures Queckſilberoxydul darzuſtellen, worauf es zum Gelingen der Bereitung des Hahnemanniſchen auflöslichen Queckſilbers hauptſächlich ankommt, wurde von Hahnemann und vielen andern Chemikern die Auflöſung des Queckſilbers in der Salpeterſäure in der Kälte zu bewirken vorgeſchrieben: ein Verfahren, das eben ſo wenig vortheilhaft iſt, als es langweilig war. Andere, worunter beſonders Schulze, glaubten, den Zweck, ein reines ſalpeterſaures Queckſilberoxydul darzuſtellen, dadurch zu erreichen, wenn ſie durch allmählig ſteigende Wärme das Queckſilber mit Salpeterſäure in Verbindung ſetzten, und einen Antheil ſich dabey gebildet habendes ſalpeterſaures Queckſilberoxyd durch Behandlung der Auflöſung mit der überſchüſſigen Menge Queckſilber in der Wärme durch Theilung des Sauerſtoffs in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul zurück führten: allein nicht zu erwägen, daſs jener Zweck durch letzteres Verfahren nur ſelten vollkommen erreicht wird, ſo tritt dabey auch noch der unangenehme Umſtand ein, daſs ſich während des Erhitzens der Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilbers in den mehreſten Fällen ſchon Queckſilberſalz abſondert, ehe noch die Verwandlung des Queckſilberoxyds in Queckſilberoxydul vollendet iſt, wodurch der Vollendung der Arbeit Hinderniſſe in den Weg gelegt werden, und daſs ferner beym Vermiſchen einer beſchriebener Maaſsen dargeſtellten Auflöſung mit deſtillirtem Waſſer ſich der gröſste Theil des aufgelöſten ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls wieder abſcheidet. Bey der eben

angegebenen Bucholzischen Bereitungsart des auflöslichen Quecksilbers hingegen wird der Zweck, ein salpetersaures Quecksilberoxydul darzustellen, ohne jene Unsicherheiten und Umständlichkeiten, die sich bey den ältern angeführten Verfahrungsarten vorfinden, immer sicher erreicht. Der Vorgang dabey ist folgender: Durch das stufenweise steigende Erwärmen und Verdunsten der Salzmasse bis zur Trockne wird verhindert, dass sich nicht zu viel salpetersaures Quecksilberoxyd anfangs bildet, so wie durch das Reiben der gebildeten Salzmasse mit regulinischem Quecksilber bezweckt wird, einen Antheil von etwas sich doch gebildet habendem salpetersauren Quecksilberoxyde durch Vertheilung des Sauerstoffs zum salpetersauren Quecksilberoxydul zurück zu führen, welches auf diesem Wege leichter und sicherer, als auf dem oben berührten ältern erfolgt. Da die entstandene Salzmasse in reinem Wasser nur zum Theil auflöslich ist, weil sie in Verbindung mit diesem eine Zerlegung erleidet; indem ein Theil Oxydul mit Ueberschuss an Säure aufgelöst wird, ein anderer Theil Oxydul hingegen mit weniger Säure verbunden unaufgelöst zu Boden fällt, so wird durch allmähligen Zusatz von Salpetersäure die sämmtliche Salzmasse in Wasser auflöslich gemacht, wobey die grosse Verdünnung mit Wasser verhindert, dass das Quecksilberoxydul durch die zugesetzte Salpetersäure wieder, wenigstens zum Theil, in Quecksilberoxyd verwandelt wird. Die starke Verdünnung mit Wasser macht es ferner leicht möglich, durch allmähliges Hinzutröpfeln des Aetzammoniums einen schwarzen Niederschlag zu erhalten, der nicht zu viel von der weissen Tripelverbindung enthält, welche bey gehöriger Verdünnung grösstentheils zuletzt wegen ihrer grössern Auflöslichkeit niederfällt. Die möglichste Entfernung der Flüssigkeit vom Niederschlage durchs Einschlagen in Löschpapier ist deshalb nöthig, damit man eines Theils nicht zu viel Wärme zur völligen Austrocknung desselben anzuwenden nöthig hat,

andern Theils solcher in gleicher Absicht nicht zu lange der Luft ausgesetzt bleibe; weil er in beiden Fällen eine Veränderung erleidet, und seine schwarze Farbe leicht mit einer grauen vertauscht. Uebrigens scheint folgender Vorgang bey der allmähligen Zumischung des Ammoniums zu einer Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls Statt zu finden: So wie 1 Theil des Ammoniums zugemischt wird, so verbindet er sich mit einem Antheil der Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls zum salpetersauren Ammonium, wodurch ein Antheil schwarzes Quecksilberoxydul, der mit Salpetersäure, die an das Ammonium getreten ist, vorher verbunden war, ausgeschieden wird; zugleich verbindet sich das entstandene salpetersaure Ammonium mit einem andern Antheil von Oxydul zu der dreyfachen weissen Verbindung, die, wenn die Auflösung genug mit Wasser verdünnt ist, anfangs wenigstens grösstentheils, aufgelöst bleibt; so wie die Hinzufügung des Ammoniums fortgesetzt wird, so vermehrt sich auch jene dreyfache Verbindung, und die Auflösung wird immer mehr damit gesättigt, und mit dieser Sättigung vermehrt sich auch stufenweise das Bestreben derselben, sich auszuscheiden, welches Bestreben verursacht, dass beym fortgesetzten Niederschlagen des schwarzen Oxyduls durch Ammonium, immer mehr von der dreyfachen Verbindung mit niederfällt, und die Farbe des Niederschlags heller macht, so dass endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo fast reiner weisser Niederschlag erfolgt. Hieraus wird klar, dass die Absonderung des schwarzen Quecksilberoxyduls von der weissen Tripelverbindung um so schwieriger ist, je weniger die Auflösung verdünnt war, und dass, würde man die Quecksilberauflösung mit einer so ungeheuren Menge Wasser verdünnen, dass sie hinreichend wäre, die sich bildende dreyfache Verbindung von ammoniumhaltigem salpetersauren Quecksilberoxydul aufgelöst zu halten, sich auch das schwarze Quecksilberoxydul völlig rein durch Ammo-

nium ausſcheiden lieſse; welches aber eines Theils zu koſtſpielig, andern Theils, wegen der dazu nöthigen ungeheuer groſsen Gefäſse, bey Bearbeitung von gröſsern Mengen der angeführten Stoffe unmöglich ſeyn würde.

§. 96.

Beſchreibung der Eigenſchaften des reinen Hahnemanniſchen auflöslichen Queckſilbers.

Das Hahnemanniſche auflösliche Queckſilber ſtellt, wenn es gehörig bereitet worden iſt, ein dunkelſammtſchwarzes, fein anzufühlendes Pulver dar, aus welchem ſich beym Reiben in der flachen Hand einige Queckſilberkügelchen, wenigſtens in etwas befeuchtetem Zuſtande, ausſcheiden laſſen. In verſchloſſenen Gefäſsen gehörig erhitzt, verflüchtigt es ſich vollkommen, ohne einen Sublimat zu geben, oder einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure etwas erhitzt, läſst es die weiſse Tripelverbindung aus Salpeterſäure, Ammonium und Queckſilberoxydul zurück, welche es immer mehr oder weniger enthält, aber nie in ſo groſser Menge enthalten darf, daſs es dadurch zu hell an Farbe ausfällt. Beym Reiben mit Kalk oder Aetzkali entwickelt es etwas Ammonium, welches von der Zerlegung jener eben erwähnten Tripelverbindung herrührt. Beym Erwärmen mit etwas Schwefelſäure entwickelt es ſalpeterſaure Dämpfe. In warmer mäſsig ſtarker Eſſigſäure löſt es ſich bey einem gehörigen Verhältniſs beider bis auf wenige Queckſilberkügelchen auf, und aus der Auflöſung fällt beym Erkalten eſſigſaures Queckſilberoxydul nieder. Aus allem dieſen folgt, daſs das auf das beſte bereitete auflösliche Queckſilber Hahnemann's immer ein inniges Gemenge aus ſchwarzem Queckſilberoxydul, einer weiſsen dreyfachen Verbindung aus Salpeterſäure, Ammonium und Queckſilberoxydul, und aus etwas reguliniſchem Queckſilber ſey.

§. 97.

Prüfung des Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers auf mögliche Verunreinigungen und Verfälfchungen.

Mögliche Verfälfchungen oder Verunreinigungen des auflöslichen Queckfilbers Hahnemann's könnten feyn: 1) wenn dies Präparat zu viel von der dreyfachen Verbindung enthielte, fo dafs es fich dadurch der Befchaffenheit des Black'fchen Queckfilbers entweder näherte, oder es felbft wäre; 2) wenn anftatt eines feinen, reinen, fchwarzen Queckfilberoxyduls, ein durch Behandlung mit Aetzkali aus falzfaurem Queckfilberoxydule (*Mercurius dulcis*) gefchiedenes angewendet würde; 3) wenn es mit fchwarzem Schwefelqueckfilber (Queckfilbermohr, *Aethiops mineralis*) vermengt vorkäme, oder diefes ganz dafür gegeben würde; 4) wenn es in feiner Mifchung falzfaures Queckfilberoxydul enthielte, welches der Fall feyn könnte, wenn entweder zur Niederfchlagung des auflöslichen Queckfilbers Hahnemann's ein falzfäurehaltiges Aetzammonium angewendet oder diefes Präparat überhaupt dadurch dargeftellt worden wäre, dafs man das verfüfste Queckfilber durch Aetzammonium - oder Aetzkaliflüffigkeit zerlegt hätte, welches ftets nur unvollkommen erfolgt. Die erfte Verfälfchung würde aufser durch die blafsgraue Farbe durch den zu grofsen Rückftand der weifsen dreyfachen Verbindung beym Sieden mit reiner Salpeterfäure zu erkennen feyn. Die zweyte Verfälfchung würde fich dadurch entdecken laffen, wenn beym Sieden mit genugfamer reiner Salpeterfäure kein Rückftand bliebe, welches der Fall bey gleicher Behandlung des ächten Präparats ift. Die dritte Verfälfchung würde fich dadurch entdecken laffen, wenn beym Erhitzen deffelben im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe fich erzeugten, oder beym Sublimiren in verfchloffenen Gefäfsen fich ein röthlicher oder auch ein fchwärzlicher Sublimat von Zinnober darftellte. Was endlich die vierte Verfäl-

ſchung oder Verunreinigung betrifft, ſo würde ſich dieſe auch auf die zuletzt angeführte Art durch Sublimation, aus einem weiſsen Sublimat von ſalzſaurem Queckſilberoxydul erweiſen laſſen.

§. 98.

Beſte Bereitungsart des grauen Queckſilberoxyds Black's.

Um das graue Queckſilberoxyd Black's (grauer Queckſilberkalk, *Mercurius cinereus Blackii*), das ein Gemenge von Queckſilberoxydul, kohlenſtoffſaurem Queckſilberoxydul und der dreyfachen Verbindung aus Salpeterſäure, Ammonium und Queckſilberoxydul iſt, am beſten zu gewinnen, ſo verfährt man wie folgt: Man verfertige ſich auf die in §. 94. angeführte Art ein reines von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyde und überflüſſiger Salpeterſäure befreyetes, ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, verſetze es auf dieſelbe dort ebenfalls angeführte Art in den Zuſtand der Auflöſung, verdünne aber die Auflöſung nur mit halb, oder dem 4ten Theil ſo viel deſtillirtem Waſſer, als dort angeführt worden, und ſetze nun ſo lange eine Auflöſung von kohlenſtoffſaurem Ammonium hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Dieſen Niederſchlag ſondere man durch ruhiges Stehen und Abgieſsen von der ſalzigen Flüſſigkeit ab, waſche ihn noch zu 2 bis 3 wiederholten Mahlen mit 12 bis 16 Mahl ſo viel als er beträgt deſtillirtem Waſſer aus, und trockne ihn an der Luft, oder bey ſehr mäſsiger Wärme.

§. 99.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des grauen Queckſilberoxyds Black's.

Durch mäſsiges und ſteigendes Erhitzen mit verdünnter Salpeterſäure wird anfangs die Bildung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul bezweckt, und die Erzeugung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyde erſchwert. Sollte ſich dennoch etwas des letztern erzeugt haben,

so wird durch das Reiben der Salzmasse in etwas feuchtem erwärmten Zustande mit lebendigem Queckfilber die Zurückführung desselben in den Zustand des salpetersauren Queckfilberoxyduls durch Vertheilung des Sauerstoffs bewirkt. Die durch Hülfe von etwas freyer Salpetersäure in Wasser bewirkte Auflösung des salpetersauren Queckfilberoxyduls erleidet nun durch allmähliges Zusetzen des kohlenstoffsauren Ammoniums folgende Veränderung: Das Ammonium verbindet sich mit der Salpetersäure zum salpetersauren Ammonium, das Queckfilberoxydul wird folglich ausgeschieden und verbindet sich im gleichen Moment mit der frey werdenden Kohlenstoffsäure, die vorher mit dem Ammonium verbunden war; da diese nicht sämmtliches Queckfilberoxydul sättigen kann, so schlägt sich ein Theil als schwarzes Oxydul mit nieder, während dessen sich auch ein Antheil der dreyfachen Verbindung, welche sich durch Vereinigung des entstandenen salpetersauren Ammoniums mit einem Antheil Queckfilberoxydul erzeugte, alsdann wenigstens ausscheidet, wenn die Flüssigkeit schon damit gesättigt ist. Um diesen Sättigungspunkt eher herbey zu führen, damit nicht zu viel von der dreyfachen Verbindung, als einem Hauptbestandtheile des zu erhaltenden Präparats, verloren gehe, ist aber eine geringere Verdünnung als bey der Bereitung des Hahnemannischen Queckfilbers nöthig. Durchs Auswaschen u. s. w. werden die fremdartigen salzigen Theile vom Niederschlage geschieden.

§. 100.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen grauen Queckfilberoxyds Black's.

Dieses Präparat unterscheidet sich der innern Mischung nach vom auflöslichen Queckfilber Hahnemann's bloss darin, dass es weniger schwarzes Queckfilberoxydul, weit mehr von der dreyfachen Verbin-

dung und einen Antheil kohlenstofffaures Queckfilberoxydul enthält. Es kommt daher mit letzterem in feinen mehresten Eigenschaften überein und unterscheidet fich nur von ihm durch seine hellgraue Farbe, sein Aufbrausen mit Salpetersäure und die geringere Menge bisweilen selbst fehlenden Queckfilberkügelchen, welche fich beym Reiben im feuchten Zustande daraus darstellen lassen.

§. 101.

Prüfung des grauen Queckfilberoxyds Black's auf mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen.

Von Verfälschungen und Verunreinigungen dürfte wohl nur die oben §. 97. bey der Prüfung des Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers als die vierte angegebene bey unserm Präparate vorfallen, und solche auf die dort angeführte Art zu entdecken seyn. Sollte man noch Ursache zu einem Verdacht auf eine der noch am angezeigten Orte bey jenem Präparate als möglich angeführten vier Verfälschungen oder Verunreinigungen haben, so kann man fich davon auf dieselben dort beschriebenen Verfahrungsarten überzeugen.

§. 102.

Beste Bereitungsart des Saunder'schen schwarzen Queckfilberoxyduls.

Die beste Art, um das schwarze Queckfilberoxydul Saunder's (Saunder's schwarzer Queckfilberkalk, *Mercurius praecipitatus niger Saunderi, Hydrargyrum oxydulatum nigrum*) zu bereiten, ist wohl folgende: Ein Theil fein präparirtes chloriniges Queckfilber (falzfaures Queckfilberoxydul, *Mercurius dulcis*), wozu man am besten das nach Scheele's Art durch Niederschlagung erhaltene anwenden kann, übergiesse man in einem Gläschen mit 4 Theilen concentrirtem Aetzammonium und schüttele das

Ganze abwechfelnd einige Stunden, ohne es zu erwärmen. Sollte fich die Farbe beym fortgefetzten Schütteln nicht mehr verändern, das Pulver aber noch keine genugfame dunkle Farbe und feine lockere Befchaffenheit befitzen, fo fetze man nach Umftänden noch 2 bis 3 Theile Ammonium hinzu, nachdem vorher die erfte ammonialifche Flüffigkeit abgegoffen worden, und verfahre mit Schütteln wie vorhin. Das bräunlichfchwarze, auch graufchwarze Queckfilberoxyd fondere man nun durch ruhiges Stehen, behutfames Abgiefsen und zwey- bis dreymahliges Abwafchen, jedes Mahl mit 8 bis 12 Theilen Waffer, von den falzigen Theilen ab, bringe es auf ein Filter und trockne es im Schatten und bey mäfsiger Wärme.

§. 103.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorftehender Bereitung des fchwarzen Queckfilberoxyds Saunder's.

Wenn reines flüffiges Aetzammonium mit dem falzfauren Queckfilberoxydule in Berührung gefetzt wird, fo zieht es die Salzfäure des letztern Salzes an, bildet damit falzfaures Ammonium (Salmiak) und das fchwarze Queckfilberoxydul fällt wegen feiner Schwere und Unauflöslichkeit gröfstentheils nieder. Kalt mufs die Behandlung des chlorinigen Queckfilbers (falzfauren Queckfilberoxyduls) mit Aetzammonium deshalb gefchehen, damit nicht ein zu grofser Antheil Oxydul durch den desoxydirenden Einflufs des Wafferftoffs und Stickftoffs des Ammoniums feines Sauerftoffs beraubt und völlig zu regulinifchem Queckfilber hergeftellt werde; da felbft das mit diefer Vorficht bereitete fchwarze Queckfilberoxydul einen geringen Antheil von regulinifchem Queckfilber in feiner Mifchung enthält, und dies bey Anwendung von Wärme in einem bey weitem höhern Grade der Fall feyn würde.

§. 104.

Beschreibung der Eigenschaften des Saunder'schen schwarzen Quecksilberoxyduls.

Das Quecksilberoxydul Saunder's besitzt eine schwarzgraue oder vielmehr grauschwarze, bisweilen ins Bräunliche ziehende, Farbe. Beym Glühen in einem kleinen Retörtchen wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu regulinischem Quecksilber wieder hergestellt. Bisweilen, wenn die Aussüſsung nicht sorgfältig genug Statt gefunden hatte, so wird sich beym Glühen etwas Ammonium entwickeln, so wie sich auch dabey, wenn das Schütteln mit Aetzammonium nicht lange genug fortgesetzt worden war, etwas unzerlegtes Quecksilberoxydul sublimiren wird. In Essig- und Salpetersäure löst es sich vollkommen auf, ohne mit letzterer einen weissen Rückstand zu lassen. Auch kann der Fall eintreten, daſs, wenn das Oxydul zu lange und mit einer zu groſsen Menge Aetzammonium in Berührung gesetzt worden war, sich daraus etwas regulinisches Quecksilber durch feuchtes Reiben darstellen läſst.

§. 105.

Prüfung des Saunder'schen schwarzen Quecksilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die Verfälschungen und Verunreinigungen dieses Präparats dürften sich wohl nur auf den Gebrauch des Hahnemannischen auflöslichen Quecksilbers anstatt seiner, und auf den Gehalt einer zu groſsen Menge des zu seiner Bereitung verwendeten noch unzerlegten salzsauren Quecksilberoxyduls, beschränken. Die erste dieser Verunreinigungen oder Verfälschungen würde sich aus einem Rückstande von der weissen dreyfachen Verbindung beym Behandeln mit etwas Salpetersäure und aus der Entwickelung von Ammonium beym Reiben mit Aetzkali ergeben. Die zweyte Verunreinigung würde

beym Erhitzen in verſchloſſenen Gefäſsen ein mehr oder weniger beträchtlicher Sublimat von chlorinigem Queckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxydul) beweiſen. Sollte man es auch für der Verfälſchung oder Unterſchiebung mit Schwefelqueckſilber verdächtig halten, ſo würde man ſich leicht davon auf die oben bey der Prüfung des auflöslichen Queckſilbers Hahnemann's u. ſ. f. §. 97. angeführte Art überzeugen können.

§. 106.

Beſte Bereitungsart des Moskat'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

Das Moskat'ſche ſchwarze Queckſilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum Moscati, Mercurius cinereus Mosc.*) weicht in ſeiner Bereitungsart nicht weſentlich von dem Saunder'ſchen ab, nur wird hier, ſtatt des reinen Ammoniums, reines Kali zur Trennung der Salzſäure vom Queckſilberoxyde angewendet und zu dem Ende 1 Theil chlorinigen Queckſilbers (ſalzſaures Queckſilberoxydul) mit 8 Theilen mäſsig concentrirter, reiner, ſchwefelfreyer Aetzkalilauge einige Stunden in einem Arzneyglaſe oder Kölbchen digerirt, und hierauf auf die in §. 102. angeführte Art durchs Abgieſsen der Salzlauge, wiederholtes Ausſüſsen mit reinem deſtillirten Waſſer u. ſ. f. das Queckſilberoxydul rein dargeſtellt und im Schatten oder nur in mäſsiger Wärme, gegen das Licht geſchützt, getrocknet.

§. 107.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitungsart des ſchwarzen Queckſilberoxyduls Moskat's.

Wenn das aufgelöſte Aetzkali in hinreichender Menge mit dem chlorinigen Queckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxydul) in Berührung geſetzt wird, ſo bemächtigt es ſich, wie das Aetzammonium, der Salz-

säure; es entsteht salzsaures Kali und das Quecksilberoxydul wird ausgeschieden. Da das Kali nicht desoxydirend wirkt, so enthält auch der Niederschlag vom Quecksilberoxydule sehr selten oder nie regulinisches Quecksilber. Der übrige Theil der Arbeit bedarf keiner Erklärung.

§. 108.

Beschreibung der Eigenschaften des Moskat'schen schwarzen Quecksilberoxyduls.

Dieses Präparat zeichnet sich durch eine dunkel aschgraue oder grauschwarze, etwas ins Braune ziehende, Farbe aus. Es lassen sich daraus höchst selten oder nie durchs Reiben im feuchten Zustande Quecksilberkügelchen darstellen. Wenn es bisweilen zu stark beym Trocknen erwärmt worden ist, so zieht es stark ins Bräunliche, wahrscheinlich durch einen Antheil dabey in gelbes oder rothes Oxyd verwandeltes Oxydul. Uebrigens besitzt es alle die §. 104. angeführten Eigenschaften des Saunder'schen schwarzen Quecksilberoxyduls.

§. 109.

Prüfung des Moskat'schen schwarzen Quecksilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen und Verfälschungen.

Sollten wirklich Verunreinigungen dieses Präparats Statt finden, so dürften es wohl nur die schon in §. 105. angezeigten seyn, welche auch bisweilen bey diesem Präparate vorkommen sollen, in welchem Falle man solche auf die dort ebenfalls angeführten Arten entdecken kann.

§. 110.

Beste Bereitungsart des rothen Quecksilberoxyds.

Die beste Bereitungsart des rothen Quecksilberoxyds (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, rother Quecksilberpräcipitat)

hat Fischer, wie schon oben §. 93. angeführt worden ist, bekannt gemacht. Zufolge derselben wird folgender Maafsen verfahren: Eine beliebige Menge reines Quecksilber wird in einem Mixturglase oder Kolben durch Salpetersäure in der Siedhitze aufgelöst, und zu dem Ende so viel Salpetersäure in kleinen Portionen hinzugefügt, bis alles Quecksilber in einen aufgelösten Zustand versetzt worden ist. 2 Theile Quecksilber erfordern gewöhnlich nicht mehr als 3 Theile Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 Eigenschwere. Die Auflösung wird hierauf in einer porcellanenen Schale oder in einem andern dichten wohl glasurirten irdenen Geschirre bis zur Trockne verdampft; nach diesem das erhaltene trockne Salz mit so viel regulinischem Quecksilber, als schon in der Säure aufgelöst war, mit einem porcellanenen oder gläsernen Pistill bis zu seinem Verschwinden gerieben und das Gemenge, wenn es nöthig ist, von Zeit zu Zeit mit etwas reinem Wasser befeuchtet. Die durchs Reiben innig vermengte und vereinigte Masse trockne man an einem mäfsig warmen Orte, gebe sie hierauf im völlig trocknen Zustande in eine geräumige, bis zu $\frac{2}{3}$ davon gefüllt werdende, Retorte, lege die Vorlage vor und setze nun das Gemenge, wenn es vorher behutsam mäfsig durchwärmt worden war, einer schnell steigenden Hitze aus. In einigen Minuten bey einer kleinen Masse, bey einer Salzmasse von mehrern Pfunden hingegen in einer halben bis ganzen Stunde, wird sich Entwickelung von rothen Dämpfen der salpetrigen Säure und von Sauerstoffgas zu erkennen geben, und die ganze Masse wird eine weifsgraue Farbe annehmen, die schnell ins Dunkelbraunrothe übergeht. Ist sowohl der richtige Punkt der Erhitzung getroffen, als auch dieselbe so weit fortgesetzt worden, dafs sich keine rothen oder gelblichen Dämpfe von salpetriger Säure mehr bilden, sondern sich häufig reines Sauerstoffgas entwickelt, welches letztere durch Entflammung eines in die Oeffnung des Retortenhalses gehaltenen glimmenden Holzspahns

ſpahns oder Papiers leicht zu entdecken iſt, ſo wird man als Reſultat der Arbeit am Boden der Retorte das rothe Queckſilberoxyd finden, welches noch heiſs dunkelbraunroth, beym Erkalten aber lichtroth und als ein feines Pulver erſcheint. Zugleich wird man in dem Retortenhalſe und auch an den Wänden der Vorlage einen Sublimat von ſalpeterſaurem Queckſilber mit Ueberſchuſs an Oxyd, oft ſehr verſchieden gefärbt, als gelblich, weiſs, röthlich, grau u. dergl. finden, der wieder durchs Erhitzen auf rothes Queckſilberoxyd benutzt werden kann. (Dieſer Sublimat enthält auch ſalzſaures Queckſilberoxyd, wenn die zur Auflöſung angewendete Säure ſalzſäurehaltig war.) In der Vorlage wird ſich eine, bisweilen gelblich, bisweilen blaulich gefärbte Flüſſigkeit von ſalpetrige Säure enthaltender Salpeterſäure, die etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd enthält, vorfinden; auch kann zwiſchen dem Sublimate und ſelbſt in der Flüſſigkeit etwas reguliniſches Queckſilber vorgefunden werden, wenn nämlich die Erhitzung bis zur Zerlegung von etwas Queckſilberoxyd fortgeſetzt worden war. Sollte das Oxyd in der Retorte noch nicht die gehörige feurige Röthe haben, ſo kann ſolche durch ein nochmahliges, vorhin angezeigtes, nur kurze Zeit bis an die Entwickelung von etwas Sauerſtoffgas fortgeſetztes, ſchnell ſteigendes Erhitzen in der vorigen Retorte herbeygeführt werden.

§. 111.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitungsart des rothen Queckſilberoxyds Fiſcher's.

Bey der Bereitung des rothen Queckſilberoxyds, durch bloſses Erhitzen des Queckſilbers in der atmoſphäriſchen Luft, entzieht das Queckſilber bey einer gewiſſen Temperatur in Dunſt verwandelt der Zutritt habenden atmoſphäriſchen Luft ihren Sauerſtoffgehalt und verbindet ſich damit zum rothen Queckſilberoxyde.

Diese Umwandlung des Quecksilbers geht zu langsam vor sich und ist daher zu kostspielig, als dass sie praktisch für den pharmaceutischen Behuf werden könnte. Da man nun schon früher in der Salpetersäure ein Mittel, dem Quecksilber leichter und schneller Sauerstoff mitzutheilen und es dadurch in rothes Oxyd zu verwandeln, kannte, und da in dem durch die Auflösung des Quecksilbers in der Salpetersäure durch die Siedhitze gebildeten salpetersauren Quecksilberoxyde sich schon der gröfste Theil des Quecksilbers als vollkommenes rothes Oxyd findet, durchs Erhitzen desselben aber der noch übrige Theil Quecksilber durch einen andern Theil Sauerstoff der Salpetersäure in vollkommenes Oxyd verwandelt wird, hierbey aber nur ein Theil derselben ärmer an Sauerstoff als Salpetergas, ein anderer Theil hingegen als unzersetzte Salpetersäure entweicht; so gründet Fischer auf der Benutzung der letztern, durch van Mons aufmerksam gemacht, seine angezeigte Methode. Der Vorgang bey Anwendung derselben ist folgender: Beym Kochen des Quecksilbers mit genugsamer Salpetersäure tritt der Sauerstoff eines Theils der letzteren mit ersterem gröfstentheils zum Quecksilberoxyde zusammen, nur ein geringer Antheil wird dadurch zum Quecksilberoxydule gebildet, und die eines Theils ihres Sauerstoffs durch die Anziehung von Quecksilber beraubte Salpetersäure entweicht als Salpetergas, welches durch Anziehung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in salpetrige Säure übergeht, und als solche in rothen oder gelben Dämpfen erscheint. Durch einen andern Antheil dabey unzerlegt gebliebener Salpetersäure wird das sich gebildet habende Oxyd zum salpetersauren Quecksilberoxyde aufgenommen. Wenn dieses Salz mit so viel Quecksilber, als es selbst enthält, eine Zeit lang gerieben wird, so kommt dieses damit in einem sehr fein zertheilten Zustande in Berührung, und wird selbst zum Theil schon dabey durch Vertheilung des Sauerstoffs des Quecksilberoxyds des salpetersauren

Queckſilberoxyds in Queckſilberoxydul, ſammt jenem Oxyde verwandelt, ſo wie auch durch erfolgende Vertheilung der Salpeterſäure die ganze Salzmaſſe in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul übergeht. Beym Erhitzen der gebildeten Salzmaſſe im trocknen Zuſtande erfolgt nun eine vollſtändigere Zerlegung der Salpeterſäure durch eine ſich ſtärker äuſsernde Anziehung des gebildeten Queckſilberoxyduls und beygemengten Queckſilbers zu deren Sauerſtoff; ein groſser Theil des Sauerſtoffs derſelben tritt an das Queckſilberoxydul und beygemengte reguliniſche Queckſilber und verwandelt es in ein rothes vollkommenes Oxyd, und die Salpeterſäure entweicht an Sauerſtoff ärmer in rothen Dämpfen als ſalpetrige Säure, wobey nur ein geringer Theil unveränderter Säure in die Vorlage übergeht. Bey der Entweichung der ſalpetrigen Säure, löſet ſie einen Antheil ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd auf, und führt es in einen Strom von weiſsen Dämpfen über, die ſich zu dem oben angeführten Sublimat verdichten. Das ſich entwickelnde reine Sauerſtoffgas ohne gelbliche oder rothe Dämpfe der ſalpetrigen Säure, giebt ein Zeichen, daſs das ſalpeterſaure Queckſilberſalz vollkommen zerlegt worden ſey, und nun das zurückgebliebene rothe Oxyd anfange, durch den Einfluſs der Wärme wieder zerlegt zu werden. Auf der gleichen Verwandlungsfähigkeit, wie jetzt angeführt worden, beruht die Benutzung des ſublimirten ſalpeterſauren Queckſilberoxyds zum rothen Oxyde.

§. 112.

Beſchreibung der Eigenſchaften des rothen Queckſilberoxyds.

Das rothe Queckſilberoxyd, welches auf die vorhin beſchriebene Art gewonnen wird, beſitzt eine ſchöne lichtrothe ins Ziegelrothe ziehende Farbe, und ſtellt ein gleichförmiges und glanzloſes, ſehr feines Pulver dar. In dieſer äuſsern Beſchaffenheit unterſcheidet ſich

von ihm das gewöhnliche, im Handel vorkommende der holländischen Fabriken; dieses kommt in krystallinisch glänzenden aus sehr feinen und kleinen glimmerartigen Schuppen zusammengebackenen, leicht zerreiblichen Massen vor. Die Handgriffe, durch welche das rothe Quecksilberoxyd in letztere Form gebracht wird, sind noch nicht gehörig bekannt. Uebrigens zeichnet sich das rothe Quecksilberoxyd noch durch folgende Eigenschaften aus. Es besitzt eine ziemlich beträchtliche Eigenschwere, ist geruchlos, verursacht aber einen unangenehmen, herben, scharfen metallischen Geschmack. In Wasser und Weingeist ist es bis auf ein Minimum unauflöslich. Die concentrirte Salzsäure und mäfsig starke Salpetersäure lösen es ziemlich leicht und ruhig ohne Gasentwickelung auf, und verbinden sich damit zum Chlorinquecksilber (salzsaures Quecksilberoxyd, Aetzsublimat) und salpetersaurem Quecksilberoxyde; auch die reinen Alkalien nehmen etwas davon auf. In der Glühhitze liefert es reines Sauerstoffgas und das Quecksilber tritt in den regulinischen Zustand zurück, ohne einen Sublimat zu liefern, oder einen Rückstand zu lassen. Das Sonnenlicht wirkt desoxydirend darauf und führt es zum grauen oder schwarzen Oxyde zurück. Eine gleiche Veränderung erleidet es durch Aetzammonium, von welchem es selbst zum Theil in regulinischen Zustand versetzt wird. In seiner Mischung enthält es 90 Procent Quecksilber und 10 Procent Sauerstoff.

§. 113.

Prüfung des rothen Quecksilberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen des rothen Quecksilberoxyds sieht man folgende an: 1) die mit Zinnober; 2) die mit Mennige; 3) die mit feiner englischen Silberglätte; 4) die mit Ziegelmehl, und 5) die durch unzerlegtes salpetersaures Quecksilber-

oxyd. Die erſte Verfälſchung, die durch Zinnober, wird folgender Maaſsen entdeckt: *a)* wenn bey der Glühhitze in verſchloſſenen Gefäſsen ein rother oder brauner, einen rothen Strich gebender, Sublimat erhalten wird; *b)* wenn etwas davon mit Aetzkalilauge zur Trockne eingedickt und erhitzt nicht nur ein Schwefelkali, ſondern auch Queckſilberkügelchen liefert; *c)* und ſich beym Verflüchtigen in einem glühenden Tiegel, Dämpfe von brennendem Schwefel bilden. Die zweyte Verfälſchung, die durch Mennige, wird ſich aus Folgendem ergeben: *a)* wenn etwas davon ſattſam geglüht, einen rothen oder gelben Rückſtand hinterläſst, der bey ſtärkerer Hitze zu einem gelben Glaſe und bey Zuſatz von etwas Fett oder Kohle zu Bleykügelchen zuſammenſchmilzt; *b)* wenn etwas davon mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure in einem Gläschen geſchüttelt, einen braunen Rückſtand hinterläſst. Die dritte der Verfälſchungen, die mit Silberglätte, wird ſich auf die zur Prüfung auf Mennige unter (*a*) angeführte Art darthun laſſen, auch wird die Farbe des damit verfälſchten Queckſilberoxyds nicht ſo ſchön feurig roth ſeyn, als die des ächten Oxyds. Die vierte Verfälſchung, die mit Ziegelſteinpulver, wird durch hinlängliches Erhitzen von etwas Oxyd und durch die Schwerſchmelzbarkeit des dabey ſich zeigenden Rückſtandes und deſſen ſonſtige Beſchaffenheit zu entdecken ſeyn. Auf die Gegenwart der fünften Verunreinigung, durch unzerlegtes ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, wird ſich aus rothen oder gelben Dämpfen oder einem ſalpetrigſauren Geruch, wenn etwas davon in einem Gläschen im Sandbade glühend erhitzt wird, ſchlieſsen laſſen.

d) Von den Bleyoxyden.

(Bleykalk. *Plumbum oxydatum.*)

§. 114.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Man kennt bis jetzt 3 verſchiedene Oxyde des Bleyes: 1) ein gelbes (*Plumbum oxydatum citrinum*, Protoxyd des Bleyes); 2) ein rothes (*Plumbum oxydatum rubrum*, Deutoxyd des Bleyes, *Minium*, rothe Mennige), und 3) ein braunes (*Plumbum oxydatum fuscum*, Peroxyd des Bleyes). Von dieſen Oxyden ſind dem Pharmaceuten das gelbe und rothe Bleyoxyd die wichtigſten; jedoch kommt er nie oder höchſt ſelten in den Fall, ſie zu bereiten, weil ſie fabrikenmäſsig im Groſsen bereitet werden; nur ihre Eigenſchaften muſs er kennen und die Methoden, ſie auf Verfälſchungen zu prüfen. Das gelbe Bleyoxyd zu bereiten, war Baſilius Valentinus, der in der letzten Hälfte des 15ten Jahrhunderts lebte, ſchon bekannt; inzwiſchen wird aus mehreren Umſtänden klar, daſs es ſchon früher bekannt geweſen ſey.

M. ſ. deſſen Schrift: Letztes Teſtament, 4ter Theil S. 256.

Die Darſtellung des rothen Bleyoxyds war ſchon früher Albert von Bollſtädt in der erſten Hälfte des 13ten Jahrhunderts bekannt.

M. ſ. deſſen Schrift: *de Alchemia*, B. XXI. S. 3. 4. 8.

Das braune Bleyoxyd wurde um das Jahr 1777 von Scheele zuerſt entdeckt, ſpäterhin aber von Prieſtley und Prouſt beſtätiget und von Vauquelin, ſeinen Eigenſchaften nach, genauer um das Jahr 1799 beſchrieben.

M. ſ. Scheele's *Opuſcula*, I. pag. 280; ferner Prieſtley Verſuche über verſchiedene Gattungen Luft, Th. 2. S. 215; ferner Prouſt in den *Annales de Chimie* Tom. XXIII., überſetzt im Journal der Pharmacie von Trommsdorff, B. VI. St. I., und endlich *Extrait des expériences du citoyen Vau-*

quelin sur les Oxydes de plomb, et spécialement sur l'oxyde brun, ou suroxygéné de cet métal, in dem *Journal de la société de pharmac.* III Année, Nr. III. p. 417 u. f. f., übersetzt in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, B. VIII. St. 2. S. 142 u. f. f.

§. 115.

Von der Gewinnung und Darstellung der verschiedenen Bleyoxyde, und den daraus durch blofse unwesentliche Formänderung entstehenden Präparaten.

Da die verfchiedenen Bleyoxyde und die durch blofse unwefentliche Formänderung daraus entftehenden Präparate felten oder nie von dem Pharmaceuten, fondern auf eigenen Fabriken bereitet werden, fo wird es hinreichen, ihrer nur kurz hiftorifch zu erwähnen.

Wenn das Bley unterm Zutritt der atmofphärifchen Luft gefchmolzen wird, fo entfteht auf feiner Oberfläche ein graues oxydähnliches Produkt, welches, nach Prouft's Unterfuchungen, ein Gemenge von fein geriebenem Bley und Bleyoxyde ift, und Bleyafche (*Cinis plumbi*) genannt wird. Wird diefe bey einer ftärkern Erhitzung unter beftändigem Umrühren der Luft ausgefetzt, fo geht fie durch Aufnahme von mehrerem Sauerftoff zuerft in gelbes Bleyoxyd über, das bey einer ftärkern und anhaltenden Hitze röthlich wird, und ein fchuppiges Anfehen bekommt, und dann den Namen Bleyglätte (Silberglätte, Goldglätte, *Lithargyrium*) führt. Diefe fcheint ein Gemenge von gelbem und rothem Oxyd in halb verglaftem Zuftande zu feyn. Aus dem gelben Bleyoxyde wird das rothe Bleyoxyd folgender Maafsen gewonnen: Das gelbe Bleyoxyd wird dazu fein gepülvert durchs Schlemmen von den regulinifchen Theilen befreyt und hierauf auf eigenen Roftheerden langfam und anhaltend unter öfterem Befprengen mit Waffer und immerwährendem Umrühren mit einem eifernen Rührhaken, geröftet, ohne das Oxyd bis zum Glühen zu erhitzen, welches das fchon gebildete

rothe Oxyd zum Zuſtand der Silberglätte zurückführen würde. Das Röſten wird ſo lange fortgeſetzt, bis das Oxyd ſeine gehörige feurige Röthe hat.

Das braune Bleyoxyd entſteht, wenn man das rothe Oxyd mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure oder Eſſigſäure in Digeſtion ſetzt, und bleibt dabey als unauflöslicher Rückſtand. Auch erfolgt ſeine Bildung beym Uebergieſsen des rothen Oxyds mit Chlorinflüſſigkeit (oxydirte Salzſäure.)

Wenn dieſe verſchiedenen Oxyde des Bleyes bey gehöriger Temperatur geſchmolzen werden, ſo entſteht daraus das Bleyglas (*Calx plumbi vitrifacta*, *Vitrum Saturni*), das auch durchs Schmelzen von 3 Theilen Mennige mit 1 Theile Quarz oder Kieſelerde gewonnen wird.

§. 116.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bildung der vorhin beſchriebenen Bleyoxyde.

Beym Erhitzen des Bleyes in atmoſphäriſcher Luft, entzieht das Bley, wie jedes andere der ſogenannten unedlen Metalle, der Luft einen Antheil Sauerſtoff und bildet zuerſt gelbes Oxyd, welches, ſo lange es mit metalliſchem Bley in Berührung bleibt, ſich mit einem Theil deſſelben innig vermengt und die Bleyaſche bildet. Wird dieſe für ſich forthin erhitzt, ſo geht das beygemengte Bley ebenfalls in gelbes Oxyd über. Beym längern und ſtärkern Erhitzen dieſes gelben Bleyoxyds geht ein Theil davon in den Zuſtand des rothen Oxyds, durch noch mehr Aufnahme von Sauerſtoff aus der umgebenden Luft, über und ſchmilzt mit dem gelben Oxyde zu einer röthlich halbglaſigen Maſſe zuſammen, die man Silberglätte nennt. Wird hingegen das reine gelbe Oxyd bey mäſsigem Feuer langſam geröſtet, und mit Waſſer öfters beſprengt, ſo geht es allmählig durch noch mehr Sauerſtoff, den es theils aus der Luft noch anzieht, theils durch Zerlegung des Waſſers aus dieſem aufnimmt,

und wobey der Wasserstoff des Wassers gasförmig entweicht, in den Zustand des rothen Oxyds über. Das braune Bleyoxyd entsteht bey der Digestion mit Salpetersäure und Essigsäure dadurch, dass ein Theil Sauerstoff eines Theils des rothen Bleyoxyds abgeschieden, und dieses dadurch in den Zustand des gelben Oxyds zurückgeführt wird, in welchem Zustande es allein in den Säuren auflöslich ist, und dass dieser abgeschiedene Antheil Sauerstoff sich mit dem andern noch unzerlegten Antheil rothen Oxyds gleichzeitig zum braunen Bleyoxyde vereinigt. Bey der Digestion des rothen Oxyds mit Chlorinflüssigkeit (oxydirte Salzsäure) hingegen theilt diese dem rothen Bleyoxyde ihren Sauerstoff mit; oder, nach Davy's Ansicht veranlasst die Einwirkung beider Stoffe eine Zersetzung des Wassers, indem es sich mit dessen Wasserstoff zur gemeinen Salzsäure vereint, und sich der Sauerstoff des Wassers mit dem rothen Bleyoxyde zum braunen verbindet. Das Bleyglas entsteht bey Anwendung des rothen Oxyds oder der Silberglätte dadurch, dass bey hinreichendem Erhitzen dieser bis zum Flusse ein Antheil ihres Sauerstoffs entweicht und das Bleyoxyd dadurch in den Zustand des gelben Oxyds zurückgeführt wird, welches durchs Schmelzen und hierauf erfolgende Erkalten eine glasartige Beschaffenheit annimmt, und zwar um so mehr, wenn dem Oxyde im Flusse ein Antheil Kieselerde zugesetzt worden ist.

§. 117.

Beschreibung der Eigenschaften der angeführten Bleyoxyde.

Das gelbe Bleyoxyd hat die Gestalt eines hellgelben Pulvers, ist geschmacklos und im Wasser unauflöslich. Bey mäfsigem Glühen erweicht es und geht in den Zustand der Bleyglätte über, bey stärkerer Schmelzhitze aber nimmt es die Gestalt des Bleyglases an. Im Feuer zeigt es sich etwas flüchtig. In den Säuren, vorzüglich der Salpetersäure und Essigsäure, löst es sich auf,

ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, und bildet waſſerhelle, ſüſslich ſchmeckende Flüſſigkeiten. Aus ihnen wird durch Schwefelſäure ein weiſser Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bley, durch kohlenſtoffſaure Alkalien ein weiſses kohlenſtoffſaures Bleyoxyd, durch blauſaures Eiſenkali ein weiſses blauſaures Bleyoxyd, durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltige Alkalien ein ſchwarzbraunes hydrothionſaures oder ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Bley gefällt, ſo wie auch durch Hülfe des Zinks das Bley reguliniſch daraus ausgeſchieden wird. Es enthält 92,59 Bley und 7,41 Sauerſtoff.

Das rothe Bleyoxyd, die Mennige, ſtellt ein hochgelbrothes ſchweres Pulver dar, das aus höchſt feinen und kleinen glänzenden Schuppen beſteht. Es iſt geruch- und geſchmacklos und im Waſſer unauflöslich. Durch ſtarkes Glühen geht es unter Verluſt eines Antheils Sauerſtoffgas in gelbes Bleyoxyd zurück. Beym Erhitzen mit concentrirter Schwefelſäure und Salzſäure wird es etwas desoxydirt und zum gelben Oxyde zurückgeführt, dabey entwickelt ſich bey Anwendung der erſten Sauerſtoffgas und bey Anwendung der zweyten bildet ſich Chlorin (oxydirte Salzſäure), und das gelbe Bleyoxyd vereinigt ſich mit der Schwefelſäure zum ſchwefelſauren Bley und mit einem Antheil Salzſäure zum Chlorinbley (ſalzſaures Bley). Mit Eſſigſäure und Salpeterſäure digerirt, löſt es ſich bis auf etwas braunes Bleyoxyd, deſſen Entſtehungsart oben erklärt worden iſt, auf. Durch Chlorin (oxydirte Salzſäure) wird es ebenfalls in braunes Bleyoxyd verwandelt. Es enthält in ſeiner Miſchung 88 Procent Bley und 12 Procent Sauerſtoff.

Das braune Bleyoxyd hat Pulverform und eine flohbraun ſammtartig glänzende Beſchaffenheit. Es iſt geſchmack- und geruchlos und im Waſſer unauflöslich. Auf Kohlen oder von der durchs Löthrohr gebildeten Flamme ſchwach erhitzt, wird es ſogleich durch Verluſt eines Theils Sauerſtoff desoxydirt und gelb, ſchmilzt

hierauf und reducirt ſich unter Aufſchäumen wie alle Bleyoxyde zu Bley. In verſchloſſenen Gefäſsen erhitzt, liefert es eine ziemliche Menge Sauerſtoffgas und als Rückſtand ein grünlich gelbes Glas. Beym Erhitzen mit Schwefelſäure und Salzſäure verhält es ſich wie das rothe Bleyoxyd. In Salpeterſäure, Eſſigſäure und noch anderen Säuren mit zweyfacher Grundlage iſt es unauflöslich. Mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ trocknem Schwefel gerieben, entſteht eine plötzliche Entzündung des Schwefels, und als Rückſtand bleibt Schwefelbley. Auch das damit in Berührung geſetzte Ammonium wird dadurch zerlegt und Waſſer und Salpeterſäure daraus durch Vereinigung deſſen Waſſerſtoffs und Stickſtoffs mit dem Sauerſtoffe des Oxyds erzeugt. Es enthält in ſeiner Miſchung gegen 79 Procent Bley und 21 Procent Sauerſtoff. Zuletzt iſt noch zu bemerken, daſs ſich alle Bleyoxyde in den flüſſigen Aetzalkalien, und zu den Bleypflaſtern in den fetten Oelen auflöſen.

§. 118.

Prüfung des Bleyoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Unter den Bleyoxyden dürfte vorzüglich das rothe Bleyoxyd (die Mennige) einer Verfälſchung unterworfen ſeyn und den Pharmaceuten veranlaſſen, es in dieſer Rückſicht zu prüfen. Die Verfälſchungen, die man mit der Mennige bisweilen vornehmen ſoll, werden als durch den rothen Bolus, Ziegelſteinmehl, rothen Ocker (engliſches Roth, Eiſenoxyd des Vitriols) bewirkt, angegeben. Um eine ſolche Verfälſchung bey einem durch ſchlechte Farbe entſtehenden Verdachte zu entdecken, verfährt man am beſten folgender Maaſsen: 100 Theile der einer ſolchen Verfälſchung verdächtigen Mennige werden mit 300 Theilen reiner von Schwefelſäure freyer Salpeterſäure von 1,225 Eigenſchwere in einem porcellanenen Schälchen ſo lange un-

ter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis das Gemenge keinen Schein mehr ins Röthliche hat, sondern völlig braun erscheint. Hierauf werden allmählig 60 Theile rauchende Salzsäure hinzugesetzt, und das Ganze abermahls unter anhaltendem Umrühren so lange erhitzt, bis die braunen Flocken des vollkommnen Bleyoxyds völlig verschwunden sind. Jetzt setzt man die Masse mit 4 — 6 Mahl so viel destillirtem Wasser als sie beträgt in Berührung, bringt alles zum Sieden und erhält es einige Minuten darin. Löst sich durch dies Verfahren alles auf, so kann die Mennige als rein von dergleichen Beymischungen angesehen werden. Auf gleiche Weise kann das braune Oxyd durch blosses Erhitzen mit der 2- bis 3fachen Menge rauchender Salzsäure und Sieden mit einer Menge von 8 — 12 Mahl so viel destillirtem Wasser geprüft werden.

Auch kann das rothe Bleyoxyd auf jene angeführten Verfälschungen, wie folgt, sehr sicher und gut geprüft werden: Man vermenge innigst einen Theil Zucker mit 2 Theilen der zu prüfenden Mennige, übergiesse das Gemenge mit 8 Theilen reiner Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere in einem 10 Mahl so viel als das Gemenge beträgt aufzunehmen fähigen Glase, erhitze das Ganze bis zum Sieden, und erhalte es einige Minuten in diesem Zustande; hierauf setze man 30 — 40 Theile reines destillirtes Wasser hinzu und bringe die Mischung zum Sieden. Erfolgt bey diesem Verfahren anfangs schnell die Umwandlung des rothen Oxyds in eine weisse Salzmasse und beym Zusatz des Wassers und Erhitzen des Gemisches eine vollkommen klare Auflösung, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, so ist es für rein von den vorhin angeführten Beymischungen zu halten.

Das gelbe Bleyoxyd könnte man, wenn man zu dessen Prüfung veranlasst werden sollte, wie folgt, auf Reinheit prüfen: 1 Theil des zu prüfenden fein gepülverten gelben Oxyds übergiesse man in einem geräu-

migen Mixturglafe mit 6 Theilen deftillirtem Waffer, bringe es im Sandbade zum Kochen, fetze hierauf allmählig tropfenweife fo lange reine mäfsig ftarke Salpeterfäure unter anhaltendem Sieden hinzu, bis fich entweder alles Oxyd aufgelöft oder doch feine Farbe völlig verändert hat. Löft es fich völlig auf und liefert die Auflöfung beym langfamen Verdunften bis zuletzt fchöne regelmäfsige Kryftalle des falpeterfauren Bleyoxyds, ohne einen fremdartigen Rückftand zu laffen, und bleibt nichts unaufgelöft zurück, wenigftens beym Sieden des Rückftandes im Glafe mit 6—8 Theilen Waffer, fo ift das gelbe Bleyoxyd als rein von fremden Beymifchungen anzufehen.

e) Von Eifenoxyden.

(Eifenkalk. *Ferrum oxydatum.*)

§. 119.

Vorzüglichfte Data aus der Gefchichte und Literatur.

Man unterfcheidet bis jetzt 2 Eifenoxyde: 1) das fchwarze Eifenoxyd (Eifenoxydul, unvollkommenes Eifenoxyd, Eifenmohr, *Ferrum oxydulatum*, *Ferrum oxydatum nigrum*, *Aethiops martialis*); 2) das rothe Eifenoxyd (Eifenoxyd, vollkommenes Eifenoxyd, Eifenfafran, *Ferrum oxydatum*, *Ferrum oxydatum fuscum*, *Crocus martis adftringens*).

Das fchwarze Eifenoxyd konnte von den älteften Zeiten her den Chemikern bekannt feyn; weil es immer beym Schmieden, einer fchon feit undenklichen Zeiten getriebenen Bearbeitung des Eifens, dadurch erhalten wird, dafs das Eifen heftig dabey, unter dem Luftzutritt geglüht, dadurch oxydirt und endlich das entftandene Oxyd, das unter dem Namen Eifenhammerfchlag bekannt ift, beym Hämmern deffelben da-

von getrennt wird. Jedoch ſcheint es erſt um das Jahr 1735 von dem jüngern Lemery unterſchieden, ſeine Bereitung gelehrt und es als wirkſames Arzneymittel empfohlen worden zu ſeyn. Lemery nannte es Eiſenmohr und lehrte es durch das Uebergieſsen des gefeilten Eiſens mit Waſſer, öfteres Umrühren, langes Stehen, Abſchlemmen von reguliniſchem Eiſen durch Waſſer u. ſ. w. bereiten und rein darſtellen.

M. ſ. d. Abhandlungen der Pariſer Akademie 1735.

Da dieſe Bereitungsart zu langweilig und unſicher war, ſo verſuchten die Chemiker, eine beſſere auszumitteln, um das ſchwarze Eiſenoxyd zu gewinnen, und Majault beſchrieb 1757 ein Verfahren, ſolches durch wiederholtes Abbrennen des Olivenöls über rothem Eiſenoxyde zu bereiten.

M. ſ. Van der Monde *Recueil périodique d'obſervations de médecine* etc. B. VI. 1757. Jan. 7. S. 57.

Maret, Darcet, Crohare, Fourcroy, Legendre, Beaume, Hahnemann, Hermbſtädt, nebſt noch einigen andern, bemühten ſich zu verſchiedenen Zeiten vergebens, eine beſſere Methode, als die beiden angeführten, auszumitteln, um das ſchwarze Eiſenoxyd darzuſtellen.

Vauquelin ſchlug um das Jahr 1792 eine Methode vor, durchs Glühen 1 Theil rothen Eiſenoxyds mit 2 Theilen Eiſenfeile das ſchwarze Eiſenoxyd durch Theilung des Sauerſtoffs zu bereiten; allein da ſein angegebenes Miſchungsverhältniſs falſch war, ſo enthielt die geglühete Maſſe noch reguliniſches Eiſen.

M. ſ. d. *Journal de la ſociété des Pharmaciens de Paris.* an. V. N. III. p. 24. und die Ueberſetzung davon in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, VI. 2. St. S. 152 u. ſ. f.

Auch andere durch Abänderung des Miſchungsverhältniſſes des Eiſens und Eiſenoxyds verbeſſerte Methoden Vauquelin'ſcher Art waren nicht beſſer, weil ſie auf einer falſchen Berechnung beruhten.

Nach diesem beschäftigten sich noch andere Chemiker mit diesem Gegenstande, vorzüglich v. Mons, Trommsdorff, Roover, Ingenhouss und Caroly. Unter diesen fand Roover durch Caroly's Versuche veranlasst: 1) dass sich auch das rothe Eisenoxyd durch regulinisches Eisen in Berührung mit Wasser in kurzer Zeit in Eisenmohr verwandeln lasse; 2) dass, wie Caroly vorher beobachtet hatte, durch das Reiben der Eisenfeile zu Breyform, in kurzer Zeit der gröſste Theil des Eisens in schwarzes Eisenoxyd verwandelt werden könne; denn bey einer Behandlung von 8 Pfunden eines bis zur Hälfte oxydirten Eisens, auf die angeführte Weise, fand sich nach 24 Stunden alles Wasser eingeschluckt, und nach einem noch 2 Mahl wiederholten gleichen Verfahren $\frac{2}{3}$ Theile des Eisens in schwarzes Eisenoxyd vorwandelt.

M. s. hierüber dessen Abhandlung über die Bereitung des schwarzen Eisenoxyds, in Trommsdorff's Journal der Pharmacie VI. 2. St. S. 142 — 158.

Jedoch scheint auf diese Erfahrungen vorzüglich deshalb kein vortheilhaftes Verfahren zu gründen zu seyn, weil einer Seits das Oxydiren des Eisens dadurch etwas zu langsam erfolgt, anderer Seits aber man doch nicht ganz sicher ist, rothes Eisenoxyd dabey in die Mischung zu bringen, welches so leicht beym Trocknen des feuchten schwarzen Eisenoxyds entsteht.

Die oben angeführte von Majault gegebene Vorschrift zur Darstellung eines schwarzen Eisenoxyds, durchs Abbrennen des Olivenöls über rothem Eisenoxyde, ist späterhin von Jacquin etwas verbessert, wieder vorgeschlagen worden, so dass das Oxyd, mit dem Oele zu einem feuchten Pulver angerieben, in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, und bis zum völligen Zerstören des Oels darin erhalten werden soll. Ein Verfahren, welches von Vielen befolgt und in mehrere Dispensatorien und pharmaceutisch-chemische Handbücher aufge-

nommen worden ift, das aber wegen des Kohlengehalts, welchen das dadurch entftehende Präparat von dem zerftörten Oele aufnimmt, doch nicht als völlig richtig anzufehen ift.

Bucholz fuchte 1811 das oben angeführte von Vauquelin vorgefchlagene Verfahren, das fchwarze Eifenoxyd durchs Zufammenfchmelzen des rothen Eifenoxyds mit Eifenfeile zu gewinnen, dadurch zu verbeffern, dafs er durch Berechnung mit Zugrundlegung der von ihm aufgeftellten Beftandtheile - Verhältniffe des rothen und fchwarzen Eifenoxyds, die gehörige Menge von Eifen, welche dem rothen Eifenoxyde zur Umwandlung in fchwarzes zugefetzt werden mufs, ausmittelte und fie auf 20 Theile Eifen zu 71 Theilen rothem Eifenoxyde beftimmte. Wirklich zeigte auch der Erfolg, dafs dies Mifchungsverhältnifs das richtige fey; denn es lieferte durch ein zweyftündiges Erhitzen eine zufammen gefinterte Maffe, die ftahlgrau war, fich beym Feinreiben und Auflöfen in Salzfäure völlig wie fchwarzes Eifenoxyd verhielt, an Gewicht fo viel betrug, als die angewendeten Materialien anfangs vor dem Glühen betragen hatten, und auf deren Oberfläche fich allein nur etwas rothes Oxyd befand.

Erwägt man alles genau, fo wird man finden, dafs man dem Vauquelin'fchen durch Bucholz genauer beftimmten Verfahren den Vorzug einräumen müffe, und follte wirklich der Gehalt von etwas Kohle, der fich beym fchwarzen nach der Majault - Jacquin-fchen Art bereiteten Eifenoxyde vorfindet, bey dem medicinifchen Gebrauche zuläffig feyn, fo dürfte auch diefe Verfahrungsart, mit etwas veränderten Handgriffen, praktifch und nach jener die vortheilhaftefte feyn.

Das rothe Eifenoxyd kannte bereits im 8ten Jahrhundert Geber oder Dfchafar, der Araber, welches jedoch um fo weniger auffallen darf, da der Eifenroft fo lange bekannt feyn mufste, als das Eifen felbft.

M. f. *Liber inveftigation. magifter.* p. 220.

Auch

Auch **Basilius Valentinus** gedenkt des mit Schwefel bereiteten Eisensafrans im 15ten Jahrhundert.

M. s. dessen Schrift: Triumphwagen des Antimonii, S. 127.

Kunkel, der in der letzten Hälfte des 17ten und der ersten des 18ten Jahrhunderts wirkte, gab ein Verfahren an, durch heftiges Erhitzen des gefeilten Eisens in einem weiten offenen Tiegel, unter beständigem Umrühren, das braunrothe Eisenoxyd (*Crocus martis adstringens*) darzustellen.

M. s. dessen *Laboratorium chimicum.*

Zwölfer, der in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts schrieb, gab ein Verfahren an, durchs Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes ein rothes Eisenoxyd (**Zwölfer's Eisensafran**) zu gewinnen.

Stahl beschrieb 1698 ein eigenes Verfahren, das rothe Eisenoxyd darzustellen, welches *Crocus martis aperitivus Stahlii* genannt wurde. Es bestand darin, seine noch zu beschreibende Stahltinctur (*Tinctura martis alcalina Stahlii*) durch Säuren zu zerlegen und den Niederschlag auszuwaschen und zu trocknen.

Wer sich der bessern Bereitungsart, das rothe Eisenoxyd zum pharmaceutisch-chemischen oder vielmehr medicinischen Behufe, aus dem schwefelsauren Eisen durch Zerlegung mit Alkalien darzustellen, zuerst bedient habe, läfst sich nicht mit Gewisheit angeben; jedoch scheint sie von **Westrumb** zuerst in sein Handbuch der Apothekerkunst 1798 aufgenommen worden zu seyn.

M. s. die 6te Abtheilung d. e. a. Werks, S. 251 u. s. f.

Späterhin fand dies letzt angeführte Verfahren allgemeinen Beyfall, und wurde zur Vorschrift in den meisten neuern Dispensatorien und chemischen Werken angenommen.

§. 120.

Beste Bereitungsart des schwarzen Eisenoxyds nach Vauquelin-Bucholzischer Vorschrift.

Wie schon oben angeführt worden ist, kommt es bey der Bereitung des schwarzen Eisenoxyds, durchs Schmelzen oder nur Erhitzen des rothen Eisenoxyds mit Eisen, vorzüglich darauf an, das richtige Verhältnifs, nach welchem beide Stoffe gemischt werden müssen, auszumitteln. Dieses läfst sich leicht folgender Maafsen thun: Nach Bucholz frühern Erfahrungen sind in 142 Theilen rothem Eisenoxyde 42 Theile Sauerstoff und in 130 Theilen schwarzem Eisenoxyde 30 Theile Sauerstoff enthalten; ziehen wir also von 142 Theilen rothem Eisenoxyde 12 Theile Sauerstoff ab, so bleiben 100 Theile Eisen mit 30 Theilen Sauerstoff zum schwarzen Oxyde verbunden. Da nun 30 Theile Sauerstoff 100 Theile Eisen in 130 Theile schwarzes Oxyd verwandeln, so folgt durch leichte Berechnung, dafs jene 12 Theile Sauerstoff, welche 130 Theile schwarzes Eisenoxyd in rothes verwandeln, auch im Stande sind, 40 Theile Eisen in schwarzes Oxyd zu verwandeln, oder, dafs man, um aus Eisen und rothem Eisenoxyde durch Vertheilung des Sauerstoffs ein reines schwarzes Eisenoxyd vermittelst des Schmelzens oder glühenden Erhitzens zu gewinnen, 71 Theile rothes Eisenoxyd und 20 Theile regulinisches Eisen (= $35\frac{1}{2}$ Theil rothes Eisenoxyd zu 10 Theilen regulinischem Eisen) erhitzen müsse.

Mit Zugrundlegung dieses Verhältnisses wird man am besten folgender Maafsen verfahren: Man nehme $35\frac{1}{2}$ Theil reines rothes Eisenoxyd, und vermische es genau mit 10 Theilen reiner mäfsig fein gepülverter Eisenfeile, hierauf stampfe man das Gemenge in einem hessischen Schmelztiegel, welcher eben davon angefüllt wird, fest ein, bedecke es mit einem genau passenden Deckel von hessischer Tiegelmasse so, dafs solcher un-

mittelbar auf dem Gemenge im Tiegel ſelbſt liegt, und lege oben auf noch ein Ziegelſtück, das man unten an den Fugen mit Lehm etwas verſchmiert. Den ſo zugerichteten Tiegel ſetze man in einen gut ziehenden Windofen, laſſe das Ganze darin $1\frac{1}{2}$ — 2 Stunden lebhaft roth oder ſchwach weiſs glühen, nehme nun den Tiegel heraus, laſſe ihn erkalten, und ſondere alsdann den Inhalt des Tiegels ſo gut aus als es geht. Hat die zuſammengebackene Maſſe eine dunkelſtahlgraue, nicht ſich ins Röthliche ziehende Farbe und giebt ſie keinen röthlichen Strich, ſo kann man vorläufig annehmen, daſs die Arbeit gelungen ſey. Man pülvere ſie jetzt in einem eiſernen Mörſer, beutele ſie zu einem feinen Pulver, oder reibe ſie dazu in einem Porphyr- oder Calcedonmörſer, und hebe das Pulver in einem trocknen Glaſe wohlverſtöpſelt und gegen Feuchtigkeit wohl verwahrt auf. Dieſe Vorſicht iſt vorzüglich deshalb nöthig, weil es durch letztere theils feſt zuſammenbackt, theils auch wohl in rothes Eiſenoxyd übergeht. Man erhält bey dieſem Verfahren ſo viel Präparat, als man Materialien angewendet hatte, bis auf einen geringen Antheil, der durchs Manipuliren verloren geht.

§. 121.

Beſte Bereitungsart des ſchwarzen Eiſenoxyds nach der Majault-Jacquin'ſchen Vorſchrift.

Man reibe eine beliebige Menge rothes Eiſenoxyd mit ſo viel reinem Mohnöl oder Olivenöl ab, daſs es damit ein feuchtes Pulver bildet. Hierauf ſtampfe man es in einem heſſiſchen Schmelztiegel, bedecke ſolchen gut und ſetze ihn in einem gut ziehenden Windofen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden einem lebhaften Rothglühfeuer aus. Nach dem Erkalten nehme man die dunkelgefärbte Maſſe heraus, pülvere ſie, und hebe ſie auf die vorhin angezeigte Art auf.

§. 122.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den ſo eben angeführten beiden Bereitungsarten des ſchwarzen Eiſenoxyds.

1) Wenn reguliniſches Eiſen mit dem rothen, oder vollkommenen Eiſenoxyde gehörig geglüht wird, ſo vertheilt ſich der Sauerſtoff des rothen Oxyds zwiſchen dem Eiſen, mit welchem es ſchon verbunden war und zwiſchen einer Portion des neu hinzugefügten Eiſens, und beide Antheile Eiſen werden dadurch in ſchwarzes oder unvollkommenes Oxyd verwandelt. Hat man daher genau ſo viel Eiſen hinzugefügt, als nöthig iſt, um dem rothen Eiſenoxyde ſo viel Sauerſtoff zu entziehen, als erfordert wurde, um das darin enthaltene ſchwarze Oxyd in rothes zu verwandeln, wie es nach der gegebenen Vorſchrift der Fall war, ſo wird die gehörig geglühete Maſſe völlig in ſchwarzes Oxyd verwandelt ſeyn, und weder reguliniſches, noch bis zur Röthe oxydirtes Eiſen enthalten.

2) Wenn rothes Eiſenoxyd mit fetten Oelen (Mohnöl, Olivenöl, Rüböl u. ſ. f.) roth geglüht wird, ſo wird das Oel zerſtört, und während dieſem entzieht deſſen Kohlen- und Waſſerſtoff dem rothen Eiſenoxyde einen Antheil Sauerſtoff, mit welchem ſie ſich zum Waſſer, Kohlenſtoffoxydgas und Kohlenſtoffſäure verbinden, die gas- und dampfförmig entweichen, und das Eiſen bleibt mit einer geringern Portion Sauerſtoff verbunden, als ſchwarzes oder unvollkommenes Eiſen zurück, zugleich mit einem Antheil unzerſtörtem Kohligen des Oels innig gemengt. Nur erſt bey groſser Weiſsglühhitze, wird das Eiſen im Eiſenoxyde völlig ſeines Sauerſtoffs auf die angeführte Art beraubt, und reguliniſch dargeſtellt.

§. 123.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſchwarzen Eiſenoxyds.

Das ſchwarze Eiſenoxyd beſitzt im reinen Zuſtande, wenn es auf die Vauquelin - Bucholz'ſche Art richtig bereitet, oder durch Zerlegung des Waſſers vermittelſt glühenden Eiſens dargeſtellt worden iſt, als feſte Maſſe ein metalliſch ſchimmerndes Anſehen, eine dunkel ſtahl- oder ſchwarzgraue Farbe, die beym Reiben zum feinſten Pulver ins dunkel graulich Schwarze mit ſammtartigem Schein übergeht; da hingegen das nach der Majault - Jacquin'ſchen Art durchs Glühen des rothen Eiſenoxyds mit Oel bereitete geſättigt ſchwarz erſcheint, als Folge von einem Antheil innig beygemengter, vom Oel zurückgebliebener, unzerſtörter Kohle. In den Zuſtand verſetzt, um als Arzneymittel zu dienen, muſs das ſchwarze Eiſenoxyd ſehr fein gepülvert kaum zwiſchen den Zähnen fühlbar ſeyn. Es iſt dem Magnete vollkommen folgſam. Durchs Ausſetzen an feuchte Luft und durchs Glühen unterm Luftzutritt geht es in den Zuſtand des rothen Eiſenoxyds über. Es löſt ſich in allen Säuren ohne die mindeſte Entwickelung von Waſſerſtoffgas weit leichter als das rothe Eiſenoxyd auf; jedoch iſt zu bemerken, daſs das auf naſſem Wege bereitete nicht geglühete auflöslicher iſt, als das durchs Glühen erhaltene, und bildet damit farbenloſe oder nur grünlich gefärbte Auflöſungen, aus welchen durch reine Alkalien grünlich weiſse oder grüne, an der Luft ins Braune übergehende Niederſchläge bewirkt werden; blauſaures Eiſenkali (Blutlauge) hingegen bewirkt einen weiſsen an der Luft blau werdenden Niederſchlag. Es enthält 77 Theile Eiſen und 23 Theile Sauerſtoff in 100 Theilen.

§. 124.

Prüfungsmethode des schwarzen Eisenoxyds auf mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen.

Mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen des schwarzen Eisenoxyds könnten seyn: 1) die durch Kupfer und Zink, wenn das zu seiner Bildung angewendete rothe Eisenoxyd kupfer- und zinkhaltig war; 2) die durch rothes Oxyd, wenn die Desoxydation des rothen Eisenoxyds, auf dem einen oder dem andern der angeführten Wege, entweder nicht vollständig bewirkt worden ist, oder wenn sich das schwarze Oxyd beym Luftzutritt während des Glühens oder Aufbewahrens wieder stärker oxydirt hat; 3) die durch regulinisches Eisen, welche Statt finden kann, wenn bey der ersten Bereitungsart die Masse nicht hinreichend geglüht worden ist, so dafs ein Theil des Eisens unverändert bleibt, oder wenn bey der zweyten Bereitungsart das Glühen zu stark erfolgte, und dadurch ein Theil des rothen Oxyds selbst zum regulinischen Eisen desoxydirt wurde. Die Verunreinigung mit Kupfer zu entdecken, ist schon oben §. 54. beschrieben worden; die durch Zink auszumitteln, wird unten §. 128. beschrieben werden; die durch rothes Oxyd wird sich schon aus der ins Röthliche ziehenden Farbe des damit verunreinigten schwarzen Oxyds, die sich durch starkes Reiben in einem weifsen Porcellanmörser noch mehr gewahr werden läfst, entdecken, und durch Auflösung einer Portion davon mit weifser rauchender Salzsäure, durch die sich dabey bildende rothgelbe oder safrangelbe Flüssigkeit, aufser allen Zweifel setzen lassen. Die Gegenwart der Verunreinigung durch regulinisches Eisen wird sich beym Uebergiefsen des schwarzen Eisenoxyds mit 1 Theil reiner rauchender Salzsäure und 2 Theilen Wasser, durch das sich in kleinen mehr oder weniger häufigen Bläschen entwickelnde Wasserstoffgas, zu erkennen geben.

§. 125.

Beſte Bereitungsart des rothen Eiſenoxyds.

Man löſe eine beliebige Menge ſelbſtbereitetes, reines, von Kupferoxyd und Zinkoxyd freyes, grünes ſchwefelſaures Eiſen (künſtlich bereiteten grünen Vitriol) in 20 — 30 Mahl ſo viel reinem Waſſer auf, gieſse hierauf zu der klaren Flüſſigkeit ſo lange eine klare Auflöſung von unvollkommen kohlenſtoffſaurem Kali (Potaſche), oder noch beſſer von unvollkommen kohlenſtoffſaurem Natron (Soda, Minerallaugenſalz) hinzu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, ſondere alsdann durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die ſalzige Flüſſigkeit vom Niederſchlage, und vollende die Abſonderung derſelben durch zwey- bis dreymahliges Auswaſchen deſſelben mit 20 — 30 Mahl ſo viel reinem und wo möglich heiſsem Waſſer. Letzteren ſammle man nun auf ein Filter, glühe ihn nach dem Trocknen in einem ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit, und bis er vollkommen braunroth erſcheint, unter öfterem Umrühren, wozu ½ ſtündige bis 1 ſtündige mäſsige Rothglühhitze nöthig iſt, und bewahre das erhaltene rothe Oxyd in ſaubern Gefäſsen auf. Iſt man mit einem ſaubern eiſernen Topfe verſehen, ſo iſt es beſſer, daſs man die Eiſenvitriolauflöſung darin bis zum Sieden erhitzt, und durch die alkaliſche Lauge ſiedend zerlegt; denn hierdurch geht ein groſser Theil Kohlenſtoffſäure des kohlenſtoffſauren Eiſenoxyds verloren, der Niederſchlag wird dadurch dichter, und wird ſich leichter ausſüſsen laſſen; übrigens verfährt man dabey, wie angeführt worden iſt. Die concentrirten Salzflüſſigkeiten können an Orten, wo das Feuermaterial nicht theuer iſt, verdunſtet und durchs Kryſtalliſiren vermittelſt des Abkühlens auf ſchwefelſaures Kali oder Natron benutzt werden.

Ferner läſst ſich auch noch ein rothes Eiſenoxyd erhalten, wenn man das Eiſen in Salpeterſäure auflöſt, und die dadurch entſtandene Flüſſigkeit eindickt und glühet.

§. 126.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des rothen Eiſenoxyds nach vorſtehender Vorſchrift.

Das grüne ſchwefelſaure Eiſen beſteht aus Schwefelſäure und ſchwarzem Eiſenoxyde. Wird dieſes im aufgelöſten Zuſtande mit kohlenſtoffſaurem Kali oder Natron in Berührung geſetzt, ſo erfolgt eine Austauſchung der Beſtandtheile, die Schwefelſäure des ſchwefelſauren Eiſens tritt an das Kali oder Natron, und bildet ſchwefelſaures Kali oder Natron (vitrioliſirten Weinſtein, Glauberſalz). Das ſchwarze Eiſenoxyd hingegen tritt an die Kohlenſtoffſäure und fällt damit grünlich oder grünlich weiſs gefärbt als kohlenſtoffſaures Eiſen nieder, das beym Sieden einen Theil und beym Glühen alle Kohlenſtoffſäure verliert. Das ſchwarze Oxyd geht ſchon im noch feuchten Zuſtande beym Trocknen und noch in Verbindung von etwas Kohlenſtoffſäure zum Theil in rothes Oxyd, durchs Anziehen des Sauerſtoffs aus der Luft, über, und die Verwandlung des mit der Kohlenſtoffſäure verbundenen ſchwarzen Eiſenoxyds in rothes wird durch das Glühen vollendet, wobey theils der Sauerſtoff eines Theils der Feuchtigkeit, welche das getrocknete kohlenſtoffſaure Eiſenoxydul noch enthält, theils der Sauerſtoff aus der atmoſphäriſchen Luft von dem noch unveränderten ſchwarzen Eiſenoxyde angezogen wird.

§. 127.

Beſchreibung der Eigenſchaften des rothen Eiſenoxyds.

Das rothe Eiſenoxyd beſitzt eine dunkelbraunrothe, auch wohl rothbraune Farbe und ſtellt ſtark geglüht ein rauhes Pulver dar, welches geſchmack- und geruchlos

ist und vom Magnet nicht angezogen wird. Aufser der Salzsäure ist es in allen Säuren sehr wenig auflöslich, jedoch gilt diese Angabe nur von dem geglüheten, da das feuchte sowohl, als auch das getrocknete, nicht geglühte weit leichter, fast in allen Säuren auflöslich ist. Die Auflösungen davon sind rothgelb, oder im gesättigten Zustande auch wohl gelbroth und braunroth gefärbt, und aus ihnen läfst sich durch reines Kali, Natron und Ammonium ein braunrothes Oxyd wieder ausscheiden; da hingegen das blausaure Eisenkali einen blauen Niederschlag (Berlinerblau) daraus fällt. Das rothe Eisenoxyd enthält in 100 Theilen $70\frac{1}{2}$ regulinisches Eisen und $29\frac{1}{2}$ Sauerstoff.

§. 128.

Prüfungsmethode des rothen Eisenoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Als mögliche Verunreinigungen des rothen Eisenoxyds könnte man folgende ansehen: 1) die durch Kupfer, wenn gewöhnliches damit verunreinigtes grünes schwefelsaures Eisen zur Bereitung des rothen Eisenoxyds auf die angeführte Art angewendet worden wäre; 2) die durch Kieselerde, wenn eine kieselerdehaltige Potasche zur Niederschlagung gebraucht worden war; 3) die durch den Rückstand von der Bereitung des Vitriolöls aus dem gemeinen grünen Vitriol (*Colcothar Vitrioli*). Die Methode, die Verunreinigung eines Stoffs durch Kupfer zu entdecken, ist schon §. 54. angeführt worden; die durch Zink läfst sich folgender Maafsen darthun: Man menge etwas des zu prüfenden Eisenoxyds mit dem $\frac{1}{4}$ Theil Kohlenpulver innigst, thue das Gemenge in ein kleines Retörtchen von starkem grünen Glase, lege es in einen Schmelztiegel mit Sand, so dafs dessen Kugel damit völlig eingehüllt ist, gebe hierauf ein heftiges Weifsglühfeuer, wobey jedoch der Retortenhals möglich kalt zu halten ist. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen un-

terſuche man das Retörtchen; findet ſich im Halſe metalliſches Zink, oder im Fall, daſs dieſes ſchon wieder oxydirt worden wäre, ein weiſses, geglüht gelb werdendes, Pulver, ſo iſt der Zinkgehalt dargethan. Auch kann man durch allmähliges tropfenweiſses Hinzuthun einer Auflöſung von kohlenſtoffſaurem Kali zu einer Auflöſung eines ſolchen, der Verunreinigung mit Zinkoxyd verdächtigen, braunen Eiſenoxyds in Salzſäure, die Gegenwart des Zinks darthun; denn bey einem ſolchen Verfahren wird anfangs das rothe Eiſenoxyd, zuletzt aber das weiſse Zinkoxyd niederfallen, welches letztere ſich durchs Gelbwerden beym Glühen und Weiſswerden beym Erkalten ſehr auszeichnet. Die Verunreinigung eines Eiſenoxyds mit Kieſelerde läſst ſich durchs Sieden eines, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, Oxyds mit einer genugſamen Menge concentrirter reiner Salzſäure (8 — 10 Theile) in einem Glaſe entdecken. Löſt ſich alles Oxyd auf, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, ſo iſt es von Kieſelerde rein; bleibt hingegen ein weiſser ſandiger, rauh anzufühlender Rückſtand beym Auflöſen zurück, ſo iſt die Gegenwart der Kieſelerde bewieſen. Ob ein der Verfälſchung durch den Rückſtand von der Deſtillation des Vitriolöls durch ſein Aeuſseres verdächtiges, rothes Eiſenoxyd wirklich damit verfälſcht ſey, läſst ſich aus Folgendem erweiſen: Man bewirke eine Auflöſung einer Portion deſſelben in Salzſäure auf die angeführte Art, prüfe einen Theil davon, wie ſchon ebenfalls angeführt worden, auf Kupfer und Zink. Findet man nun eins oder das andere dieſer Metalle, oder beide, ſo iſt jene Verfälſchung als ausgemacht anzuſehen; und wird der andere Theil der Auflöſung durch ſalzſaures Baryt ſtark getrübt, welches durch einen Hinterhalt von Schwefelſäure, welchen das Eiſenoxyd des Eiſenvitriols bey der Deſtillation des Vitriolöls immer zurückhält, bewirkt wird, ſo erleidet die angeführte Verfälſchung vollends keinen Zweifel mehr.

f) Von den Spiesglanzoxyden.

(Spiesglanzkalk. Antimoniumkalk. *Stibium oxydatum.*)

§. 129.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Spiesglanzoxyde unterscheidet man bis jetzt zwey: 1) das gelblichweisse Spiesglanzoxyd (Spiesglanzoxydul, unvollkommenes Spiesglanzoxyd, Spiesglanzschnee, *Stibium oxydulatum*, *Stibium oxydatum luteo - album*, *Nix antimonii*); 2) das weisse Spiesglanzoxyd (Spiesglanzoxyd, vollkommenes Spiesglanzoxyd, weisser Spiesglanzkalk, schweisstreibender Spiesglanz, mineralischer Bezoar, *Stibium oxydatum*, *Stibium oxydatum album*, *Antimonium diaphoreticum*, *Cerussa antimonii*, *Bezoardicum minerale*).

Beide Oxyde kommen in mancherley Formen in oxydähnlichen Zuständen in der pharmaceutischen Chemie vor.

Die Art der Darstellung des gelblichweissen Spiesglanzoxyds im reinen Zustande und die Erkenntniss seiner wahren Natur wurde erst in neuern Zeiten entdeckt; früher jedoch kannte man schon oxydähnliche Stoffe, welche das reine gelblichweisse Spiesglanzoxyd als Basis enthielten, und von denen bloss die silberfarbenen Spiesglanzblumen, welche man beym Rösten des Spiesglanzmetalls und des Schwefelspiesglanzes erhielt, und schon den alten Chemikern, besonders Lemery, bekannt waren, unterschieden wurden. So soll schon das graue Spiesglanzoxyd (Spiesglanzasche, grauer Spiesglanzkalk), eine Verbindung von gelblichweissem Spiesglanzoxyd und Schwefelspiesglanz, von Pedacius Dioscorides, der im ersten Jahrhundert nach Christi Geburt im Zeitalter Nero's lebte, durchs Rösten des Schwefelspiesglanzes dargestellt worden seyn. Bestimmt angeführt wurde es aber

zuerſt vom Aetius im 6ten Jahrhundert, ſo wie auch das Verfahren es darzuſtellen genauer erſt im 8ten Jahrhundert von Geber oder Dſchafar beſchrieben wurde.

M. ſ. *Liber inveſtigationum*, S. 220.

Und Baſilius Valentinus giebt nun endlich im 15ten Jahrhundert die Handgriffe genau an, welche angewendet werden müſſen, um die Spieſsglanzaſche aus dem Schwefelſpieſsglanz mit Vortheil darzuſtellen, wie ſie noch heutiges Tages angewendet werden.

M. ſ. deſſen *Currus triumphalis antimonii*. Toloſ. 1636. S. 53.

Ein anderes chemiſches Präparat, welches zur Baſis das weiſsgelbe Spieſsglanzoxyd hat, und von dem vorhin angeführten nur der Form nach verſchieden iſt, das verglaſete graue Spieſsglanzoxyd (Spieſsglanzglas), welches eine Auflöſung eines Theils Schwefelſpieſsglanzes im geſchmolzenen gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyde iſt, ſcheint auch Baſilius Valentinus zuerſt durchs Schmelzen aus dem grauen Oxyde des Spieſsglanzes dargeſtellt zu haben, auf die Art, wie man jetzt noch gröſstentheils verfährt, um ſolches zu gewinnen.

M. ſ. a. a. O.

Späterhin trugen mehrere Chemiker, unter andern Georg Ernſt Stahl zu Halle (1702), durch mehrere Verſuche zur richtigen Bereitung des Spieſsglanzglaſes bey.

Auch Dehne ſtellte 1780 über dieſen Gegenſtand Verſuche an, aus welchen unter andern hervorging: 1) daſs das Schwefelſpieſsglanz nicht zu lange geröſtet werden müſſe, wenn man den Rückſtand zum Spieſsglanzglaſe benutzen wolle; weil es ſonſt zu viel Schwefel verlöre, und daher ein ſchmutziggelbes Oxyd liefere, das jedoch durch einen Zuſatz von Schwefelſpieſsglanz wieder rubinroth werde; 2) daſs das Schwefelſpieſsglanz hinreichend genug geröſtet werde, weil ſonſt zu

viel Schwefel beym rückständigen Oxyde bleibe, welcher beym Schmelzen dieses ein schwarzes oder dunkelbraunes Glas verursache.

M. s. Crell's chemisches Journal, III. 79—81.

Auch Bergmann, der über diesen Gegenstand Versuche anstellte, trug 1782 zu dessen Aufklärung das Seinige bey, und zeigte unter andern, daſs zum Gelingen der Bereitung des Spieſsglanzglases aus Spieſsglanzasche gehöre, daſs diese beym Rösten noch einige wahrzunehmende glänzende Punkte behalte. Auch zeigte er, daſs das Spieſsglanzglas immer einen Antheil Schwefel enthalte, und lehrte es durchs Schmelzen 1 Theils Schwefel mit 8 Theilen schweiſstreibenden Spieſsglanzkalkes bereiten.

M. s. T. Bergmann resp. F. W. Männerkranz *observat. chem. de antimonialibus sulph.* Upsal. 1782. 4. und *Opusc. physica et chymica*, III. 168. §. 3.

Göttling und Sprenger prüften 1791 das von Bergmann vorgeschriebene Verfahren, das Spieſsglanzglas aus Schwefel und schweiſstreibendem Spieſsglanze zu bereiten, und versicherten, es sey ihnen dadurch selten oder nie gelungen, ein durchsichtiges Glas des Spieſsglanzes darzustellen, und die Ursache davon müsse in einer zu groſsen Portion Schwefel, die Bergmann vorgeschrieben habe, liegen.

M. s. Göttling's Almanach für Scheidekünstler und Apotheker, 1792. S. 52.

Durch dieses Miſslingen, und durch die Vermuthung, daſs wohl zu viel Schwefel an demselben Schuld sey, veranlaſst, stellte Sprenger 1792 noch mehrere Versuche über diesen Gegenstand an, die ihn belehrten, daſs jene Vermuthung richtig gewesen sey, und daſs 1 Theil Schwefel zu 16 Theilen schweiſstreibendem Spieſsglanze hinreichend sey, um damit ein schönes rothes Spieſsglanzglas zu bilden.

An e. a. O. 1793. S. 181 u. s. f.

Prouſt, der 1802 eine ganze Reihe von Verſuchen über die Darſtellung und Theorie des Spieſsglanzglaſes angeſtellt hat, klärte dieſen Gegenſtand völlig auf, und zeigte zuerſt, daſs dieſes Präparat keine bloſse Verbindung von Schwefel und Spieſsglanzoxydul ſey, ſondern als eine Auflöſung eines Theils Schwefelſpieſsglanz in gelblich weiſsem Spieſsglanzoxyde angeſehen werden müſſe. Zugleich fand er, daſs das ſchönſte Spieſsglanzglas durchs Schmelzen 1 Theils Schwefel mit 24 Theilen gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds, oder durchs Schmelzen 1 Theils Schwefelſpieſsglanz mit 8 Theilen deſſelben Spieſsglanzoxyds erhalten werden könne.

M. ſ. *Journal de Phyſique* 1802, Tom. LV. p. 525 — 544, und das neue allgemeine Journal der Chemie, 5. Band, S. 543 — 572. 1805.

Ohngeachtet dieſer verſchiedenen neuerlich vorgeſchlagenen Methoden, das Spieſsglanzglas zu bereiten, ſo haben doch nachher die meiſten ſpätern Chemiker den praktiſchen Werth und Vortheilhaftigkeit der ältern Methode, dieſes Präparat darzuſtellen, anerkannt, und befolgen ſie.

Ein anderes Präparat, welches zur Baſis das gelblichweiſse Spieſsglanzoxyd enthält, iſt das braunrothe Spieſsglanzoxydul (Metallſafran, Spieſsglanzſafran, *Stibium oxydulatum fuſcum*, *Stibium oxydulatum ſulphuratum ſemivitreum*), welches nach Prouſt ein ſchwefelſpieſsglanzhaltiges gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd iſt.

Dieſes Präparat führt Baſilius Valentinus ſchon an, allein deſſen Vorſchrift dazu iſt voll unnöthiger Weitſchweifigkeiten.

M. ſ. d. chemiſche Schriften, S. 429 — 457, und *Currus triumphalis antimonii*, p. 93 — 110.

Doch wird deſſen Erfindung auch von Vielen Ruland dem ältern aus Freyſingen zugeſchrieben, von wel-

chem es auch den Namen *Crocus metallorum Rulandi* führt; jedoch weicht sein Verfahren von dem des B. Valentinus ab.

M. s. Joh. Quercetani *Pharmac. dogm. rest.* Paris 1607, p. 104; ferner *Secreta Spagyrica, sive plerorumque medicamentorum Rulandiorum genuin. descript. cum scholiis* Ehrenfried. Hagendorn. Jenae, 1676.

Die bessere Vorschrift zu diesem Mittel, so wie sie noch jetzt fast überall eingeführt, und in den chemischen Werken aufgenommen worden ist, gab N. Lemery 1726.

M. s. dessen *Cours de Chimie*, 1726. S. 588.

Proust war es, der 1802 auch Licht über diesen Gegenstand brachte, und zeigte, daſs das letzt angeführte Präparat eine Auflösung einer Portion Schwefelspieſsglanz in weiſsgelbem Spieſsglanzoxyde (Spieſsglanzoxydul) sey.

M. s. *Journal de Physique*, 1802. T. LV. p. 325—344; ferner Neues allgem. Journal der Chemie von Gehlen, 5. Band, S. 543—572.

Das Algarothpulver, eine Verbindung des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds mit Salzsäure mit Ueberschuſs des Oxyds, das im 16ten Jahrhundert von Algarothi und Paracelsus entdeckt wurde, hielt man, ohngeachtet schon Lemery den Säuregehalt dargethan hatte, bis auf die neuesten Zeiten für ein reines unvollkommenes Spieſsglanzoxyd, wo endlich Thenard 1800 den Säuregehalt und die wahre Natur des Algarothpulvers durch Versuche auſser Zweifel setzte.

M. s. d. *Annales de Chimie*, Tom. XLII. S. 257 u. s. f. und die Uebersetzung davon in Trommsdorff's Journal 9 Band. 1. St. S. 174—199.

Proust zeigte hierauf 1802 in dem Sieden des Algarothpulvers mit einer Auflösung von unvollkommen

kohlenſtoffſaurem Kali oder Natron ein Mittel, ein reines gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd darzuſtellen.

M. ſ. h. das *Journal de Phyſique*, 1802. Tom. LV. p. 325—344. und das neue allgemeine Journal der Chemie von Gehlen, 5. Band, S. 548—549.

Eben derſelbe zeigte zu gleicher Zeit noch ein anderes vortheilhafteres Verfahren, ein ſolches Spieſsglanzoxyd rein darzuſtellen, im Schmelzen des vollkommen weiſsen Spieſsglanzoxyds (*Antimonium diaphoreticum*) mit reguliniſchem Spieſsglanze, wobey eine Theilung des Sauerſtoffs Statt findet. Ein Verfahren, welches Bucholz 1809 näher beſtimmte und berichtigte.

M. ſ. Prouſt Abhandlung a. e. l. a. O. S. 560 u. ſ. f. und Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, 1810. S. 112—122.

Noch ein anderes Mittel, ſich ein ſolches reines Spieſsglanzoxyd zu verſchaffen, zeigte Bucholz 1809 in dem leicht zu bereitenden ſalpeterſauren Spieſsglanzoxydule und deſſen hinreichendem Auslaugen mit groſsen Mengen Waſſer.

M. ſ. e. a. Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, S. 52—57.

Ein reines weiſses oder vollkommenes Spieſsglanzoxyd darzuſtellen, iſt ebenfalls eine Entdeckung neuerer Zeiten. Als ein ſolches erkannte man früher den ſogenannten ſchweiſstreibenden Spieſsglanzkalk (*Antimonium diaphoreticum*), welchen ebenfalls Thenard als eine Verbindung von weiſsem Spieſsglanzoxyde und Kali nachgewieſen hat, aus welchem ſich durch Digeſtion mit reiner Salpeterſäure das Kali ausziehen und das Oxyd rein darſtellen läſst. Auch die *Ceruſſa antimonii*, die ſogenannte Perlmaterie und das *Bezoardicum minerale* ſind nicht als reine weiſse Spieſsglanzoxyde dargethan worden.

Das

Das kalihaltige weiſse Spieſsglanzoxyd, welches in unſern Tagen allein noch von den eben genannten als Arzneymittel angewendet wird, war ſchon dem Baſilius Valentinus im 15ten Jahrhundert bekannt. Dieſer erhielt es durch dreymahliges Verpuffen des Schwefelſpieſsglanzes und ſeines jedes Mahl ausgewaſchenen Rückſtandes mit gleichen Theilen Salpeter, Ausziehen des letzten Rückſtandes mit Weingeiſt, mehrmahliges Abbrennen von Weingeiſt über dieſen und andern unweſentlichen Bearbeitungen, ohne eine eigentliche vollſtändige Auswaſchung mit Waſſer dabey anzuwenden.

M. ſ. deſſen geſammte chemiſche Schriften S. 598.

Späterhin wurde dieſe Procedur des Baſilius Valentinus bey Bearbeitung dieſes Präparats allmählig von den Chemikern abgeändert und vereinfacht, und endlich vorzüglich durch Neumann, der in der erſten Hälfte des 18ten Jahrhunderts lebte, durch Wiegleb, der gegen Ende jenes Jahrhunderts vorzüglich wirkte, und durch den gleichzeitigen Hagen das richtige Verhältniſs des zur vollſtändigen Verpuffung des Schwefelſpieſsglanzes gehörigen Salpeters zu 2½ Theil auf 1 Theil jenes feſtgeſetzt.

M. ſ. Neumann's *Praelectiones chem.* p. 1475; ferner Wiegleb's Handbuch der Chemie, II. S. 473; Schlegel's und Wiegleb's deutſches Apothekerbuch, II. 1797. S. 358; und endlich Hagen in deſſen Lehrbuch der Apothekerkunſt, und in ſeinem Grundriſs der Chimie §. 695.

Endlich verbeſſerten die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* das Verfahren, das erwähnte Präparat zu bereiten, dadurch, daſs ſie zur Abſcheidung eines Theils in dem Kali aufgelöſten weiſsen Spieſsglanzoxyds, welches Kali von der Verpuffung des Salpeters zurückbleibt, ehe die Abſonderung der erſten Abwaſchflüſſigkeit vorgenommen wird, verdünnte Schwefelſäure zuzuſetzen vorſchrieben.

M. ſ. die *Pharmacopoea boruſſica* p. 143. 149.

§. 130.

Beste Bereitungsart des verglasten Spiesglanzoxyds.

Das Spiefsglanzglas (verglaftes, fchwefelfpiefsglanzhaltiges, gelblichweifses Spiefsglanzoxyd, verglaftes Spiefsglanzoxydul, *Vitrum antimonii*, *Stibium oxydulatum vitrificatum*) wird am beften und vortheilhafteften auf folgende Art dargeftellt: Eine beliebige Menge gröblich gepülvertes Schwefelfpiefsglanz breite man in einer unglafurirten irdenen Schale oder Pfanne, oder, in deren Ermangelung, in einem fchief gelegten heffifchen Schmelztiegel ¼ Zoll hoch aus, röfte die Maffe unter beftändigem Umrühren mit einem porcellanenen, oder, in deffen Ermangelung, auch eifernen Spatel, im Freyen, oder in einem mit guten Luftzügen verfehenen Laboratorium, bey einem anfangs fehr mäfsigen und allmählig fo zu verftärkenden Kohlenfeuer, dafs das Pulver des Schwefelfpiefsglanzes zwar Schwefeldämpfe ausftöfst, aber nicht zufammenbackt. Sollte dennoch durch irgend einen Umftand, durch zu ftarkes Erhitzen oder unterlaffenes Umrühren, die Maffe klümperig geworden feyn, fo mufs fie abgekühlt, nach dem Erkalten wieder gepülvert, und wie vorhin, jedoch mit mehr Vorficht, der Schwefel durchs Röften völlig entfernt werden. Gegen das Ende der Arbeit, wenn fchon der gröfste Theil Schwefel entfernt ift, kann die Hitze etwas vermehrt werden. Bey diefem allmählig zu erhöhenden Hitzgrade mufs die Röftung fo lange fortgefetzt werden, bis zuletzt beym dunkeln Rothglühen die geröftet werdende Maffe faft nicht mehr raucht und eine grauweifsliche oder grauröthlich weifse Farbe angenommen hat. Ift diefer Zeitpunkt eingetreten, fo nehme man das Gefäfs vom Feuer, laffe das Pulver erkalten, welches das graue Spiefsglanzoxyd oder Spiefsglanzafche (graues fchwefelhaltiges Spiefsglanzoxyd, *Stibium oxydatum grifeum*, *Stibium oxydulatum*, *Stibium oxydatum grifeum parum fulphuratum; Cinis anti-*

monii) ist. Fünf Theile Schwefelspiesglanz pflegen gemeiniglich 3 Theile und eine Kleinigkeit darüber von grauem Oxyde zu geben. Die Arbeit des Entschwefelns und des Oxydirens selbst dauert nach Verschiedenheit der angewandten Menge des Schwefelspiesglanzes, der Gröfse der Gefäfse zum Rösten und der gehörigen Regierung des Feuers 12, 24 bis 48 Stunden. Um nun das Spiesglanzglas aus diesem erhaltenen grauen Oxyde darzustellen, fülle man einen guten, von Eisenflecken möglich freyen, hessischen Schmelztiegel damit bis zur Hälfte, höchstens $\frac{2}{3}$ an, stelle ihn in einem gut ziehenden Windofen, nachdem man ihn durchs Zudecken mit einem wohlpassenden Ziegelstück gegen hineinfallende Kohlen und Asche gesichert hat, auf ein Ziegelstück, und umgebe ihn behutsam mit todten und glühenden Kohlen, damit er nicht durch zu schnelles Erhitzen reifse. Ist der Tiegel gehörig durchhitzt, so vermehre man das Feuer schnell bis zum Rothglühen des Tiegels, damit das Spiesglanzoxydul schnell in Flufs komme. Sollte dies beym mäfsigen Rothglühen nicht erfolgen, so suche man es durch Zusatz von 1 bis 2 Drachmen Schwefelspiesglanz auf 1 Pfund des im Flufs begriffenen Spiesglanzoxyduls zu bewirken. Wenn die vollkommen fliefsende Masse beym Herausnehmen mit einem erwärmten Pfeifenstiel nach dem Erkalten noch nicht gehörig gesättigte rothe Farbe besitzt, so setze man noch etwas Schwefelspiesglanz von Zeit zu Zeit hinzu, und zwar so lange, bis etwas der herausgenommenen Masse die gehörige Klarheit und Röthe hat. Gegentheils aber, wenn sich eine Probe des Spiesglanzglases zu dunkel zeigen sollte, so kann durch einen allmähligen, drachmenweise zu veranstaltenden, Zusatz von gelblichweifsem Spiesglanzoxyde die Farbe desselben verschönert und die Durchsichtigkeit vermehrt werden. Hat das Glas auf die angezeigte Weise seine gehörige Farbe und Klarheit erhalten, so giefst man es auf ein heifses glattes Metallblech sehr dünn aus, läfst es,

um Riſſe und Sprünge zu vermeiden, ſehr langſam erkalten, und hebt die, mit einem ſaubern Tuche von einem Beſchlag von weiſsem Oxyde auf der Oberfläche gereinigten, Bruchſtücke in einem ſaubern wohl zu verſchlieſsenden ſteinernen oder gläſernen Gefäſse auf.

Im Nothfalle, wenn man kein graues Spieſsglanzoxyd vorräthig hat und ſehr ſchnell ein Spieſsglanzglas bereiten ſoll, ſo kann man auch auf eine der in §. 129. angeführten Methoden dieſes Präparat, jedoch mit weniger Vortheil, darſtellen.

§. 131.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des verglaſten gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds.

Beym hinlänglichen Erhitzen des Schwefelſpieſsglanzes beym Zutritt der Luft entweicht deſſen Schwefel, durch Anziehung eines Antheils Sauerſtoffs aus der umgebenden Luft und durch die dadurch erfolgende Verwandlung in ſchwefelige Säure, bis auf einen mehr oder weniger geringen Antheil, und das Spieſsglanzmetall geht zugleich durch Aufnahme von Sauerſtoff in einen unvollkommen oxydirten Zuſtand, in den des Spieſsglanzoxyduls oder des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds, über; ſo daſs man den Rückſtand entweder als ein Gemenge von gelblichweiſsem Spieſsglanzoxyde und etwas Schwefelſpieſsglanz, oder als ein geſchwefeltes Spieſsglanzoxydul anſehen kann, wovon aber wohl das erſtere deshalb das wahrſcheinlichſte iſt, weil man noch immer glänzende Bruchſtücke vom Schwefelſpieſsglanz am Ende des Röſtens darin antrifft. Wird dieſes Gemenge von Schwefelſpieſsglanz und Spieſsglanzoxydul mit einander geſchmolzen, ſo entſteht eine innige glasartige Verbindung, welche, nach Prouſt's Verſuchen, als eine bloſse Auflöſung eines Antheils Schwefelſpieſsglanzes im gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyde (Spieſsglanzoxydul) anzuſehen iſt. Denn auſser andern Verſuchen

beweiset Prouft diefe Angabe auch noch 1) durch denjenigen, in welchem er 8 Theile Spiefsglanzoxydul mit 1 Theil Schwefelfpiefsglanz zu einem fchönen rothen Spiefsglanzglafe, ohne die mindefte Entwickelung von fchwefeliger Säure, vereinigte, die doch hätte Statt finden müffen, wenn der Schwefel des Spiefsglanzes dabey auf Koften des Sauerftoffs eines Theils des Spiefsglanzoxyduls in einen oxydirten Zuftand übergegangen wäre; 2) durch denjenigen, in welchem das reine Spiefsglanzmetall nicht die geringfte Neigung, eine Verbindung mit dem blofsen Spiefsglanzoxydule durchs Schmelzen einzugehen, zeigte. Ein wenig zu viel Schwefelfpiefsglanz ift Urfach einer zu dunkeln, und etwas zu wenig einer zu hellen Farbe des Spiefsglanzglafes, welche Fehler daher bald durch Zufatz von Schwefelfpiefsglanz, bald durch den von Spiefsglanzoxydul abzuändern find. Kohlige Stoffe und Eifen find deshalb bey diefer Arbeit zu vermeiden, weil fie oft Urfache des Mifslingens des Präparats durch eine verurfachende zu dunkle, durch kein Mittel zu verbeffernde Farbe find, welche die erftern durch vollftändige Desoxydation einer Portion Spiefsglanzoxydul bewirken.

§. 132.

Befchreibung der Eigenfchaften eines reinen verglaften Spiefsglanzoxyduls.

Ein gutes Spiefsglanzglas ift ziemlich durchfichtig, gelbröthlich, rubinröthlich oder hyacinthröthlich gefärbt, klingt in gröfsern Stücken beym Anfchlagen, und ift leicht zerbrechlich. In Waffer ift es unauflöslich; dagegen findet feine Auflöfung im gepülverten Zuftande beynahe in allen Säuren ziemlich leicht Statt, vorzüglich in der Salzfäure und Weinfteinfäure, und auch im fauren weinfteinfauren Kali (gereinigter Weinftein), mit welchem letztern es Brechweinftein bildet. Die fchwächern Säuren laffen dabey rothbraune

kermesartige Flocken zurück; die ſtärkern hingegen, wie die concentrirte Salzſäure, in hinreichender Menge damit in Berührung geſetzt, hinterlaſſen nur etwas blaſsröthlich gefärbte Schwefelflocken. Dieſes Präparat zeichnet ſich übrigens durch ſeine Eigenſchaft, in kleinen Portionen das heftigſte Erbrechen zu erregen, aus. Mit Potaſche und etwas Kohle geſchmolzen, läſst ſich das Spieſsglanzoxydul des Spieſsglanzglaſes leicht zu Spieſsglanzmetall wieder herſtellen.

§. 133.

Prüfung des Spieſsglanzglaſes auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Verfälſchungen oder Verunreinigungen des Spieſsglanzglaſes, vorzüglich des im Handel vorkommenden, von Fabriken gezogenen, möchten wohl nur die durch beygeſchmolzene Kieſelerde, die durch beygemengtes Bleyglas und die durch einen groſsen Gehalt von Eiſenoxyd ſeyn. Die beiden erſten laſſen ſich aus Folgendem darthun: Man digerire eine ſattſame Menge eines ſolchen der Verfälſchung auf die angegebene Art verdächtigen fein gepülverten Spieſsglanzglaſes in einem Arzneyglaſe oder Kölbchen mit ſo viel concentrirter Salzſäure, bis die ganze Maſſe aufgeſchloſſen iſt. Bleibt kein Rückſtand von erdiger oder ſalziger Beſchaffenheit, ſondern bloſs ein wenig röthlich gefärbter Schwefel, ſo iſt es rein von jenen Verfälſchungen; gegentheils wird ein Rückſtand in Form einer Gallerte oder eines ſandigen Pulvers Verfälſchung durch Kieſelerde, und glänzende kryſtalliniſche Flocken, die, zwiſchen Flieſspapier ſorgfältig abgewaſchen, in Waſſer aufgelöſt, aus der klaren Auflöſung durch Schwefelſäure einen weiſsen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bley fallen laſſen, Verfälſchung durch Bleyglas zu erkennen geben. Was die Beymiſchung von Eiſenoxyd betrifft, ſo wird ſich ſolche theils durch die geſättigt röthlich gelbe Farbe einer Auflöſung von etwas eines

solchen Spiesglanzglases in concentrirter Salzsäure, theils durch einen starken blauen Niederschlag, welchen eine Auflösung von blausaurem Eisenkali, zu der mit 20 Mahl so viel verdünnten und von dem dadurch entstehenden weissen Niederschlage abfiltrirten Auflösung gesetzt, machen wird, erkennen lassen.

§. 134.

Beste Bereitungsart des halbverglasten braunrothen Spiesglanzoxyduls.

Das halbverglaste braunrothe Spiesglanzoxydul (halbverglastes schwefelspiesglanzhaltiges gelblichweisses Spiesglanzoxyd, Metallsafran, Spiesglanzsafran, *Stibium oxydulatum fuscum semivitrificatum*, *Crocus metallorum*, *Crocus antimonii*) wird am besten auf folgende Art dargestellt: Reinen Schwefelspiesglanz und getrocknetes salpetersaures Kali, von jedem dem Gewichte nach gleichviel und in beliebiger Menge, mische man genau zu einem feinen Pulver, trage das Gemenge in einen reinen etwas erwärmten eisernen Topf oder Mörser, und entzünde es durch Hülfe einer glühenden Kohle. Nach dem Statt gefundenen lebhaften Verpuffen, wobey das Gemenge, wenn es einige Pfunde betrug, in dünnen glühenden Fluss kommt, wird die erkaltete Masse, welche die sogenannte trocken bleibende Spiesglanzleber (*Hepar antimonii siccum*) darstellt, sehr fein gepülvert, und so lange und so oft in einem eisernen Topfe mit frischem reinen Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis das Wasser geschmacklos abläuft. Hierauf wird der braunrothe Rückstand auf ein Filter gesammelt, getrocknet und als das verlangte Präparat wohl aufbewahrt. Zu bemerken ist es aber, dass, wenn das zu verpuffende Gemenge mehr als 4 Pfund beträgt, und der Mörser oder Topf nicht ausserordentlich gross und weit ist, es nothwendig wird, das Gemenge auf mehrere Mahle zu verpuffen, weil

sonst leicht bey der in jenem Fall entstehenden zu grossen Erhitzung ein zu grosser Antheil desselben ohne diese Vorsicht mechanisch fortgeschleudert werden könnte.

§. 135.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des halbverglasten braunrothen Spiessglanzoxyduls.

Wenn Schwefelspiessglanz und salpetersaures Kali im glühenden Zustande mit einander in Berührung gesetzt werden, so entsteht jederzeit eine Oxydation des Schwefels und des Spiessglanzmetalls durch Anziehung des Sauerstoffs der Salpetersäure des salpetersauren Kali's durch dieselben; und war eine hinreichende Menge salpetersaures Kali zugegen, so wird der Schwefel und das Metall dabey vollkommen gesättigt und in Schwefelsäure und in weisses Spiessglanzoxyd verwandelt wobey gleichzeitig der andere Bestandtheil der Salpetersäure, der Stickstoff, mehr oder weniger des Sauerstoffs beraubt, als salpetrige Säure, Salpetergas oder als reines Stickstoffgas entweicht. War aber, wie bey gegenwärtiger Bereitung, keine dazu hinreichende Menge salpetersaures Kali zugegen, so erfolgt die Oxydation auch nur unvollständig, es wird dabey ein Antheil Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, und das Spiessglanz geht nur in einen unvollkommen oxydirten Zustand, in den des gelblichweissen Spiessglanzoxyds oder Spiessglanzoxyduls, über. Das frey gewordene vorher mit der Salpetersäure verbunden gewesene Kali tritt nun theils mit der gebildeten Schwefelsäure zum schwefelsauren Kali, theils mit einem Antheil unzerstörten Schwefel und etwas Spiessglanzoxydul zu einem Schwefel-Spiessglanzoxydul-Kali zusammen. Noch ein anderer geringer Antheil des letztern (des Kali) vereiniget sich aber mit einer andern Portion unzerstörten Schwefel und der grössten Menge oxydulirten Spiessglanzes zu einem Kali-Schwefel-Spiessglanzoxydul, welche Ver-

bindung Prouſt ebenfalls für eine Auflöſung von Schwefelſpieſsglanz in Spieſsglanzoxydul hält, und die auch entſteht, wenn man 3 Theile Spieſsglanzoxydul mit 1 Theil Schwefelſpieſsglanz zuſammenſchmilzt. Durch den ſich bey der Zerſetzung der Salpeterſäure vermittelſt der dabey Statt findednen gröſsern Verdichtung des Sauerſtoffs bey ſeiner Vereinigung mit dem Schwefel und Spieſsglanz, entwickelnden Wärmeſtoff, wird nicht nur die ganze Maſſe in glühendflüſſigen Zuſtand verſetzt, ſondern auch die Entweichung des im Salpeter enthaltenen Kryſtallwaſſers und des Salpetergaſes oder Stickſtoffgaſes höchſt beſchleunigt und durch dieſe plötzliche Entweichung das verpuffende Geräuſch bewirkt, welches ſich dabey äuſsert. Beym Flüſſigſeyn der glühenden Maſſe ſcheidet ſie ſich nun in 2 Theile: in den leichtern obenauf ſchwimmenden gelbgrauen löcherig ſchlackigen, der ein Gemenge von ſchwefelſaurem Kali und ſpieſsglanzoxydulhaltigem Schwefelkali iſt, und in einen ſchwereren dunkelleberbraunen glaſigten am Boden befindlichen, der eine Verbindung von Schwefel und Spieſsglanzoxydul mit einem geringen Antheil Kali iſt. Durch leichtes Schlagen laſſen ſich beide Maſſen von einander trennen. Beym Auswaſchen nimmt das Waſſer das ſchwefelſaure Kali und das ſpieſsglanzoxydulhaltige Schwefelkali auf, und das Schwefelſpieſsglanzoxydul oder halbverglaſte braunrothe Spieſsglanzoxydul bleibt unaufgelöſt, mit einem geringen Antheil Kali verbunden, zurück. Beym Auflöſen jener auflöslichen Maſſe ſelbſt, findet Waſſerzerlegung und Bildung von Waſſerſtoffſchwefelkali Statt, durch deſſen Einwirkung auch die unauflösliche Maſſe einen Antheil Schwefelwaſſerſtoff aufnimmt, und dadurch dunkler kermesähnlicher gefärbt wird. Die heiſsen Abwaſchflüſſigkeiten, welche das ſpieſsglanzoxydulhaltige Waſſerſtoffſchwefelkali und die übrigen Salze enthalten, und auch durch Hülfe des Schwefelkali noch einen Antheil des Schwefelſpieſsglanzoxyduls auflöſen, laſſen beym Erkalten braunrothe

Flocken des schwefelwasserstoffhaltigen Spiefsglanzoxyduls (Mineralkermes) fallen, und aus der davon abgesonderten Flüssigkeit läfst sich noch ein pomeranzenfarbener Spiefsglanzschwefel, von etwas dunkler Farbe, durch verdünnte Schwefelsäure, fällen; wozu auch jene Flüssigkeit in ältern Zeiten benutzt wurde.

§. 136.

Beschreibung der Eigenschaften des halbverglasten braunrothen Spiefsglanzoxyduls.

Dieses Präparat ist im gehörig ausgewaschenen Zustande völlig geruch- und geschmacklos, und im Wasser fast unlöslich. Aetzkali löst es nur zum Theil mit Hinterlassung eines Antheils schwefelwasserstoffhaltigen Spiefsglanzoxyduls, Schwefelkaliauflösung aber völlig auf. Die mehresten Säuren, selbst die schwächsten, lösen es bis auf jenen Rückstand von schwefelwasserstoffhaltigem Spiefsglanzoxydule auf. Beym Auflösen in saurem weinsteinsauren Kali und Krystallisiren entsteht Brechweinstein, zu welchem letztern es auch vorzüglich, mitunter gebraucht wird. Mit concentrirter Salzsäure, durch wenig Wärme unterstützt, löst sich alles zum Spiefsglanzöl, Chlorinspiefsglanz (salzsaures Spiefsglanzoxydul), bis auf einen geringen Antheil durch einen Hinterhalt von Wasserstoffschwefel-Spiefsglanzoxyd röthlich gefärbten Schwefel, unter Entwickelung von dabey sich gebildet habendem Schwefelwasserstoffgas, auf. Es erregt beym Menschen oft höchst heftiges Brechen. Von dem Spiefsglanzglase unterscheidet es sich nur durch einen gröfsern Gehalt von Schwefelspiefsglanz, oder, wenn man lieber will, von Schwefel.

§. 137.

Prüfung des halbverglasten braunrothen Spieſsglanzoxyduls auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Von Verfälſchungen oder Verunreinigungen dürfte wohl nur die mit Eiſenoxyd bey dieſem Präparate vorkommen, wenn der zu deſſen Bereitung angewendete Schwefelſpieſsglanz etwa eiſenhaltig geweſen wäre, und dieſe würde ſich auf die §. 133. bey der Prüfung des Spieſsglanzglaſes angegebene Weiſe entdecken laſſen.

§. 138.

Beſte Bereitungsart des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds.

Unter den bekannten oben erwähnten Vorſchriften zur Bereitung eines reinen gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds (Spieſsglanzoxydul), dürfte wohl die folgende die vortheilhafteſte ſeyn: Man nehme 8 Theile gepülvertes reines chloriniges Spieſsglanz (ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul, Algarothpulver), welches auf die unten gehörigen Orts angezeigte Weiſe bereitet worden iſt, und 1 Theil gereinigtes unvollkommen kohlenſtoffſaures Kali (gereinigte Potaſche, Weinſteinſalz), oder 2 Theile kohlenſtoffſaures Natron, bringe das Gemenge in einem ſilbernen Keſſel oder Glaskolben zum Sieden, und erhalte es darin 2 bis 3 Stunden. Hierauf ſondere man durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die Salzflüſſigkeit von den pulverigen Theilen ab, und vollende durch wiederholtes Auswaſchen mit einer hinreichenden Menge deſtillirtem oder Regenwaſſer die Befreyung des Spieſsglanzoxyds von der Salzflüſſigkeit, welches ſich dann als geſchehen darthun wird, wenn die Farbe des durch Eſſig gerötheten Lackmuspapiers, in die letzte Abwaſchflüſſigkeit getaucht, nicht mehr verſchwindet, oder nicht blau wieder hergeſtellt wird. Nach vollendeter Auswaſchung ſammle man das Spieſs-

glanzoxydul auf ein Filter von weiſsem Druckpapier, trockne es behutſam und hebe es in einem genau zu verſchlieſsenden Glaſe, wohl gegen ſchwefelige Dünſte, Staub und ſonſtige Unreinigkeiten verwahrt, auf.

Falls man eben Mangel an Algarothpulver hätte, und ſich ſchnell ein ſolches Spieſsglanzoxydul bereiten müſste, ſo kann dieſes auch auf folgende Weiſe geſchehen: Man pülvere in einem eiſernen Mörſer 3 Theile eiſenfreyes Spieſsglanzmetall fein, und vermiſche es genau mit 4 Theilen kalihaltigem Spieſsglanzoxydule (ſchweiſstreibender Spieſsglanz), ſtampfe das Gemenge in einen heſſiſchen Schmelztiegel feſt ein, und gebe, nachdem dies gehörig mit einem Stück Ziegelſtein bedeckt, und der Tiegel mäſsig durchwärmt worden, lebhaftes Rothglühfeuer. Wenn alles vollkommen flieſst, welches nach Verſchiedenheit der Menge der Materialien in einer Viertel-, halben bis ganzen Stunde der Fall iſt, ſo erhalte man die flieſsende Maſſe noch eine halbe Stunde unter öfterm Umrühren mit einem irdenen Stabe im Fluſs, und gieſse nach dieſem die geſchmolzene Maſſe entweder in einen Gieſsbuckel aus, oder laſſe ſie ruhig erkalten. Iſt dieſes erfolgt, ſo ſondere man das geſchmolzene Spieſsglanzoxydul von dem zu Boden liegenden nur noch 1½ Theile betragenden Spieſsglanzmetall, zerreibe das Oxyd aufs feinſte, waſche es aufs ſorgfältigſte mit einer hinreichenden Menge Waſſer, zur Abſonderung des anhängenden Kali's aus, welches das angewendete weiſse Spieſsglanzoxyd enthielt, und hebe das Oxydul auf die vorhin angeführte Weiſe auf.

Noch kann durch Oxydation des gepülverten Spieſsglanzmetalls vermittelſt allmähligen Uebergieſsens mit verdünnter Salpeterſäure, ſo lange als bis keine gelben Salpeterdämpfe mehr entweichen und kein Aufbrauſen mehr entſteht, und gehörigen Auswaſchens des entſtandenen ſalpeterſauren Oxyds mit Waſſer, ſo lange bis die-

ſes das Lackmuspapier nicht mehr röthet, ein reines Spieſsglanzoxydul, doch weniger vortheilhaft, erhalten werden.

§. 139.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den vorſtehenden Bereitungen des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds.

Der Vorgang bey der erſten Bereitungsart iſt folgender: Das Algarothpulver enthält einen Antheil Salzſäure in ſeiner Miſchung, dieſer wird durch das Kochen mit der alkaliſchen Lauge abgeſchieden, und tritt an das Kali oder Natron, ſich damit zum ſalzſauren Kali oder Natron vereinigend, und die Kohlenſtoffſäure des mit der Salzſäure in Verbindung getretenen Antheils Kali tritt an das Spieſsglanzoxydul, welche Verbindung aber nicht von Dauer iſt, ſondern ſchon von einem andern Antheil unvollkommen mit Kohlenſtoffſäure geſättigten Kali aufgehoben wird, wodurch ſolches zu einer vollkommen kohlenſtoffſauren Verbindung wird. Das Spieſsglanzoxydul bleibt daher nach gehörigem Auswaſchen zurück.

Bey der angeführten zweyten Bereitungsart iſt der Vorgang folgender: Bey der Berührung des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds mit dem Spieſsglanzmetall in der Glühhitze entzieht dieſes dem vollkommenen Oxyde einen Antheil Sauerſtoff und geht dadurch in Spieſsglanzoxydul über, ſo wie auch das eines Theils Sauerſtoff beraubte Spieſsglanzoxyd durch jenen Verluſt an Sauerſtoff zu gleicher Zeit in unvollkommenes Spieſsglanzoxyd (Spieſsglanzoxydul) verwandelt wird. Hierdurch tritt das Kali, welches von dem Spieſsglanzoxydul nicht angezogen wird, auſser Verbindung, und kann folglich durchs Auswaſchen mit Waſſer abgeſchieden werden.

Betreffend den Vorgang der dritten Bereitungsart des Spieſsglanzoxyduls, ſo iſt ſolcher dabey folgender: Durch die verdünnte Salpeterſäure wird das Spieſsglanz-

metall nur unvollkommen oxydirt, so dass gelblichweisses Spiesglanzoxyd entsteht. Diese Oxydation geschieht auf Unkosten eines Theils Salpetersäure, die durch Verlust des dazu nöthigen Sauerstoffs in Salpetergasgestalt entweicht, und welches in Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft rothe oder gelbe Dämpfe der salpetrigen Säure bildet. Das gebildete unvollkommene Spiesglanzoxyd verbindet sich hierauf mit einer andern unzerlegten Portion Salpetersäure zum salpetersauren Spiesglanzoxydul, dass jedoch durch blosses, in grossen Mengen damit in Berührung kommendes Wasser wieder zerlegt, und dadurch die Säure vollkommen vom Oxyde getrennt wird.

§. 140.

Beschreibung der Eigenschaften des gelblichweissen Spiesglanzoxyds.

Das gelblichweisse Spiesglanzoxyd (Spiesglanzoxydul) zeichnet sich, es mag gewonnen seyn wie es will, durch folgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine schmutzigweisse ins Gelbliche ziehende Farbe, schmilzt bey einer mässigen Hitze und zeigt sich bey Abhaltung der Luft im Flusse feuerbeständig, beym Luftzutritte aber etwas flüchtig. Beym Erkalten nach dem Schmelzen nimmt es krystallinische Form an, und die im erhitzten Zustande zitronengelbe Farbe verschwindet dabey grösstentheils wieder. In Berührung mit in Wasser gelösten Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoffalkalien und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, wird es sogleich durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff kermesbraun gefärbt. In Berührung mit Spiesglanzmetall geschmolzen, bleibt es lange Zeit völlig unverändert. In Wasser ist es etwas auflöslich, in den Säuren auflöslicher, auflöslicher als das weisse vollkommene Spiesglanzoxyd; vorzüglich leicht aber löst es sich in concentrirter Salzsäure auf, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Aus

dieſer ſalzſauren Auflöſung läſst ſich durchs Verdünnen mit Waſſer ein häufiger Niederſchlag fällen, der etwas Salzſäure zurückhält. Mit ſaurem weinſteinſauren Kali vereiniget es ſich zu der Tripelverbindung, dem Brechweinſtein, der in reinen weiſsen Kryſtallen anſchieſst. Es beſitzt einen ſchwachen, Ekel und Erbrechen erregenden, Geſchmack. Nach Prouſt enthält es in 100 Theilen 81½ Spieſsglanzmetall und 18½ Sauerſtoff.

§. 141.

Prüfung des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Das genannte Präparat dürfte wohl, beſonders wenn es nach der erſten Bereitungsart gewonnen wäre und ſo lange es nicht im Handel vorkommt, keiner Verfälſchung oder Verunreinigung unterworfen ſeyn, und die vielleicht entſtehende Frage, ob es ächt dargeſtellt und von ſalzſaurem oder vollkommenem Oxyde frey ſey, dürfte ſich wohl theils aus der Vergleichung eines ſolchen der Verunreinigung verdächtigen Spieſsglanzoxyduls mit den oben angeführten Eigenſchaften, und theils auf folgende Weiſe beantworten laſſen: Einen Theil des zu prüfenden fein geriebenen Oxyduls miſche man mit 2 Theilen ſaurem weinſteinſauren Kali und laſſe das Gemiſch, mit der nöthigen Menge Waſſer in Breyform geſetzt, 2 bis 3 Stunden unter beſtändigem Umrühren und Erneuerung des Waſſers bis zum Siedpunkt erhitzen; löſt ſich hierauf alles in 8 bis 10 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer auf, ohne einen Rückſtand von Oxyd zu laſſen, ſo iſt es als rein vom weiſsen vollkommenen Spieſsglanzoxyde anzuſehen. Einen andern Theil des zu prüfenden Spieſsglanzoxyds ſiede man mit eben ſo viel kohlenſtoffſaurem Kali in 3 bis 4 Mahl ſo viel Waſſer aufgelöſt, eine Stunde, filtrire das Flüſſige davon ab, neutraliſire es mit rectificirter, von Salzſäure und Schwefelſäure freyer, Salpeterſäure, und ſetze hierauf

einige Tropfen einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber hinzu. Sondern ſich hierdurch geronnener Milch ähnliche weiſse Flocken aus, ſo iſt Salzſäure im Oxyde zugegen, gegentheils iſt es rein davon.

Um ein durch Zerlegung des ſalpeterſauren Spieſsglanzoxyduls mit Waſſer dargeſtelltes Spieſsglanzoxydul auf Reinheit von Salpeterſäure zu prüfen, ſo befolge man folgendes Verfahren: Man glühe etwas derſelben in einem kleinen langen Gläschen, einen andern Theil erwärme man mit 2 bis 3 Theilen concentrirter Salzſäure; entwickeln ſich auf keine Weiſe Dämpfe der Salpeterſäure als ſalpetrige Säure, ſo iſt das Oxyd auch von dieſer Beymiſchung frey.

§. 142.

Beſte Bereitungsart des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds.

Um das weiſse kalihaltige Spieſsglanzoxyd (vollkommenes Spieſsglanzoxyd, weiſses Spieſsglanzoxyd, ſchweiſstreibender Spieſsglanz, *Stibium oxydatum album kaliſatum, Stibium perfecte oxydatum, Stibium oxydatum album, Antimonium diaphoreticum*) zu bereiten, verfährt man am beſten, wie folgt: Man nehme 4 Theile fein gepülverten, ächten, eiſenfreyen, ſchwarzen, ungariſchen Schwefelſpieſsglanz (Antimonium), welcher die unten gehörigen Orts angeführten Eigenſchaften eines ächten eiſenfreyen beſitzen muſs, vermiſche ihn genau mit 10 Theilen eines reinen ſalpeterſauren Kali (Salpeter), trage hierauf das Gemiſch in kleinen, etwa 1 bis 2 Loth ſchweren, Portionen durch Hülfe eines langſtieligen eiſernen Löffels, nach und nach in einen geräumigen, zwiſchen einigen glühenden Kohlen befindlichen, roth glühenden heſſiſchen Schmelztiegel, wobey jedes Mahl ein lebhaftes Verpuffen Statt finden wird. Während dieſes Eintragens muſs man ſich in Acht nehmen, daſs kein Kohlenſtaub in den Tiegel falle, welches der weiſsen Farbe des entſtandenen

nen Oxyds ſchaden würde; ferner muſs man auch darauf ſehen, daſs am Löffel, womit die Maſſe eingetragen wird, nichts von der glühenden Maſſe hängen bleibe, weil in dieſem Falle beym Einbringen des Löffels in die noch einzutragende Maſſe ſolche zur gröſsten Gefahr und Nachtheil für den Arbeiter auf einmahl ſich entzünden würde. Damit theils die Maſſe gleichförmig verpuffe, theils damit ſie ſich am Boden des Tiegels nicht zu feſt anſetze, ſo muſs ſie öfters mit einem eiſernen Spatel umgerührt werden. Auch muſs die lockere pulverige, theils weiſslichgelbe, theils bräunlich gefärbte, an den Rand und die Seitenwände des Tiegels während des Verpuffens angeflogene Maſſe aus unvollkommenem Spieſsglanzoxyde (Spieſsglanzoxydul), die man ſonſt Spieſsglanzblumen (*Flores antimonii*) nannte, öfters während des Verpuffens mit dem eiſernen Spatel abgeſtoſsen und der verpuffenden Maſſe beygemengt werden, damit ſie ſich völlig oxydire, und nicht durch ihre Beymiſchung als Oxydul dem vollkommenen Spieſsglanzoxyde die Eigenſchaft, Brechen zu erregen, mittheile. Nach vollendetem Eintragen und Verpuffen des ganzen dazu beſtimmten Gemenges laſſe man die ganze oxydirte Maſſe noch eine halbe Stunde ſtark glühen, dann wird ſie in noch weichem Zuſtande völlig aus dem Tiegel herausgenommen, und auf einem ſaubern Eiſenbleche oder in einem eiſernen Keſſel, auch in deren Ermangelung auf einem Meſſingblech oder einer irdenen wohl glaſurirten Schale oder Schüſſel, zum Erkalten auseinander gebreitet, wobey die vorher gelbe Farbe derſelben in eine weiſse übergeht. Es verſteht ſich übrigens von ſelbſt, daſs, wenn das zu verpuffende Gemenge zu groſs iſt, als daſs der dazu angewendete Tiegel die verpuffte Maſſe ſämmtlich faſſen könnte, oder die gehörige Bearbeitung derſelben nicht erlaubte, man die verpuffte und gehörig geglühete Maſſe zu zwey oder mehrern verſchiedenen Mahlen aus dem Tiegel nehmen könne und müſſe. Hebt man dieſe aus voll-

kommenem Spiefsglanzoxyd, Aetzkali und mehreren Salzen beftehende ausgewafchene Maffe im gepülverten Zuftande auf, fo führt fie den Namen unausgewafchener oder unausgefüfster fchweifstreibender Spiefsglanz, oder gefalpeterter fchweifstreibender Spiefsglanzkalk (*Antimonium diaphoreticum non ablutum, Stibium diaphoreticum nitratum* f. *non ablutum*). Wird aber gegentheils die nicht mehr glühende, jedoch noch etwas heifse, verpuffte fpiefsglanzoxydhaltige Maffe in die 10 bis 20fache Menge in einem blanken eifernen, oder in deffen Ermangelung, blanken kupfernen Keffel fiedendes Waffer getragen und durch anhaltendes Umrühren die Auflöfung der dabey eingemengten Salze und das Aufweichen der ganzen Maffe befördert; jetzt auch, nachdem man die fämmtliche Flüffigkeit nebft der zu Boden fitzenden Maffe in einen grofsen fteinernen Topf oder Schüffel gegeben hat, durch fo viel allmählig hinzugetröpfelte verdünnte Schwefelfäure, als nöthig ift, eine zugegen feyende Portion freyes Kali zu fättigen, ein Theil in letztere aufgelöftes Spiefsglanzoxyd, das man fonft nach dem Abfcheiden mit Effigfäure Perlmaterie (*materia perlata*) nannte, ausgefchieden, durch ruhiges Stehen und Abgiefsen und wiederholtes Ausfüfsen mit grofsen Mengen frifchen Waffers das Spiefsglanzoxyd von der anhängenden Salzflüffigkeit vollkommen getrennt, hierauf daffelbe durch eine hinreichende Menge Waffer und durch ein feines Sieb von den fchwerern und gröbern Theilen, die jedoch durchs Reiben mit Waffer auch auf gleiche Weife feiner darzuftellen find, abgefondert, und endlich auf ein fauberes Filter gefammelt und getrocknet: fo erhält man den fonft ausgewafchenen fchweifstreibenden Spiefsglanz (*Antim. diaphoreticum ablutum* f. *lotum*), auch Spiefsglanzkalk, jedoch beffer, gewafchenes weifses Spiefsglanzoxyd, und wegen feines Kaligehalts kalihaltiges weifses Spiefsglazoxyd genanntes Präparat. Bey

einem genauen Verfahren beträgt es gegen 3 bis $3\frac{1}{4}$ Theile des angewendeten Schwefelſpieſsglanzes.

Auch durchs Verpuffen des Spieſsglanzmetalls mit ſalpeterſaurem Kali läſst ſich dieſes Präparat darſtellen, wozu man weniger ſalpeterſaures Kali nöthig hat. Man nannte ſonſt das auf dieſe Art erhaltene Präparat Spieſsglanzweiſs (*Cerusſa antimonii*).

Die Abſüſswaſſer von dem zuerſt angeführten Präparate verdunſtete man ſonſt bis zur Trockne, oder kryſtalliſirte auch wohl die darin befindlichen ſalpeterartigen Salze daraus, und hob beide Salzmaſſen unter dem Namen Spieſsglanzſalpeter (*Nitrum antimoniatum*) zu anderweitigem Gebrauch auf.

§. 143.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds.

Wenn der Schwefelſpieſsglanz mit einer hinreichenden Menge ſalpeterſauren Kali's, wie es nach vorſtehender Vorſchrift zur Bereitung des mehr genannten Spieſsglanzpräparats der Fall iſt, in der Glühhitze in Berührung kommt, ſo erfolgt durch die Anziehung des Sauerſtoffs vom Schwefel und Metall des Schwefelſpieſsglanzes nicht nur eine Zerlegung der Salpeterſäure des gröſsten Theils des ſalpeterſauren Kali's, ſondern beide werden auch durch die Vereinigung mit dem Sauerſtoffe vollkommen oxydirt und in Schwefelſäure und vollkommenes Oxyd verwandelt, und die Baſis der Salpeterſäure, der Stickſtoff, entweicht ſeines Sauerſtoffs, welcher ihn zur Salpeterſäure machte, mehr oder weniger beraubt als Stickſtoffgas, Salpetergas oder ſalpetrige Säure zum Theil in die umgebende Luft. Die gebildete Schwefelſäure hingegen und ein Theil der gebildeten ſalpetrigen Säure verbinden ſich mit dem frey gewordenen Kali zum ſchwefelſauren und ſalpetrigſauren Kali, ja ſogar ein Antheil Salpetergas ſoll mit dem Kali eine

Verbindung eingehen. Das gebildete vollkommmene Spiefsglanzoxyd feines Theils hingegen zieht einen Antheil Kali an, und bildet damit das kalihaltige Spiefsglanzoxyd. Da nun aber mehr Kali des Salpeters frey geworden ift, als durch die entftandene Schwefelfäure, falpetrige Säure und das Salpetergas vollkommen gefättigt und vom vollkommenen Oxyde angezogen werden kann, fo löft diefe freye Portion Kali einen Antheil Spiefsglanzoxyd felbft auf, zu deffen Abfcheidung eben der vorgefchriebene Zufatz von Schwefelfäure nöthig wird. Während deffen diefe Desoxydation der Salpeterfäure, Zerfetzung des Salpeters und Oxydation des Schwefels und Metalls vor fich geht, fo wird zugleich die Salpeterfäure eines andern Antheils falpeterfauren Kali's, theils durch die angewendete, theils durch den bey der Zerfetzung der Salpeterfäure durch den Schwefel und Metall frey werdenden Wärmeftoff, bewirkte Glühhitze unvollkommen zerfetzt, und ein Antheil Sauerftoff abgefchieden, dabey die Salpeterfäure in falpetrige Säure verwandelt, die mit dem Kali, mit welchem vorher die Salpeterfäure verbunden war, verbunden bleibt, und dadurch die Menge des falpetrigfauren Kali's vermehrt. Noch ein anderer, doch der geringfte, Antheil falpeterfauren Kali's entgeht der Zerlegung. Das unausgewafchene Spiefsglanzoxyd enthält daher alle diefe falzigen Stoffe, da hingegen das ausgewafchene von ihnen, bis auf jenen angezogenen geringen Antheil Kali, frey ift.

§. 144.

Befchreibung der Eigenfchaften des weifsen kalihaltigen Spiefsglanzoxyds.

Das wohl ausgewafchene reine weifse kalihaltige Spiefsglanzoxyd befitzt eine fehr blendend weifse Farbe, die nur fehr wenig ins Gelbliche zieht und durchs Glühen etwas fchmutzig wird. Es ift gefchmack- und ge-

ruchlos, läſst ſich leicht in Stücken brechen und fein reiben; ſchmelzt erſt beym heftigen Rothglühen oder anfangenden Weiſsglühen, weit ſpäter und ſchwerer als das unvollkommene Oxyd, und verflüchtigt ſich dabey zu in der Kälte ſich in nadelförmigen glänzenden Kryſtallen abſetzenden Dämpfen. In Berührung mit in Waſſer aufgelöſten Schwefelalkalien oder Schwefelwaſſerſtoffgas wird es nicht braun, ſondern mehr oder weniger ſchmutzig grünlich, oder auch wohl beym anfangenden Berühren gar nicht gefärbt. Mit $\frac{3}{4}$ Theilen Spieſsglanzmetall geſchmolzen, geht es in gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd (Spieſsglanzoxydul) und mit dem achten Theile Schwefel in Spieſsglanz über. Im Waſſer iſt es unauflöslich. Auch die Säuren löſen es höchſt ſchwer, und unter ihnen die concentrirte Salzſäure noch am leichteſten mit Hülfe der Wärme, ohne Aufbrauſen, auf, aus welcher Auflöſung es durch Waſſer rein von Säure abgeſchieden wird; die Salpeterſäure hingegen ſcheint ganz unwirkſam darauf zu ſeyn. Es wirkt nicht Brechen erregend. Nach Prouſt enthält es 77 Procent Metall und 23 Sauerſtoff, auſser welchen Beſtandtheilen es auch noch einen geringen Antheil Kali, welcher verſchieden zu ſeyn und zwiſchen $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{12}$ zu wechſeln ſcheint, enthält.

§. 145.

Prüfung des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Beymiſchungen fremdartiger Stoffe bey dieſem Präparate dürften wohl folgende ſeyn:

1) Salze, wenn die Ausſüſsung nicht vollkommen Statt gefunden hätte;

2) Brechen erregendes gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd, wenn die Oxydation des Spieſsglanzmetalls nicht vollſtändig geſchehen wäre;

3) Eifen und Manganoxyd (Braunftein), wenn das zum Oxyd verwendete Schwefelfpiefsglanz dergleichen beygemifcht oder gemengt enthielte;

4) Kreide, welche dem Oxyde auf einer Fabrik, wenn es von einer folchen gezogen würde, beygemifcht worden feyn könnte.

Betreffend die erfte Verunreinigung, fo würde fich folche, wenn fie bedeutend wäre, fchon durch den Gefchmack erkennen laffen; beftimmter aber würde das Auskochen mit deftillirtem Waffer und Verdunften des filtrirten Dekokts zur Trockne folche beweifen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, würde fich folgender Maafsen ausmitteln laffen: Man zerreibe etwas des zu prüfenden Oxyds zu feinem Pulver, und übergiefse es hierauf mit etwas Wafferftofffchwefelammonium (Schwefelammonium) oder fchwefelwafferftoffhaltigem Waffer (Hahnemann's Probeflüffigkeit); erfolgt hierdurch ein Verfärben des Oxyds ins Bräunlichrothe oder Rothgelbe, fo läfst fich auf die angeführte Verunreinigung mit Recht fchliefsen. Noch beftimmter wird der Beweis von der Beymifchung des Spiefsglanzoxyds geführt, wenn etwas des feingeriebenen Oxyds mit 3 bis 4 Mahl fo viel ftarkem deftillirten Effig einige Minuten oder ficherer ¼ Stunde lang gefchüttelt wird, und einige Tropfen, von der genannten fchwefelwafferftoffhaltigen Flüffigkeit zu der abfiltrirten Effigfäure getröpfelt, einen braunrothen Niederfchlag von Mineralkermes zu Wege bringen.

Anbelangend die Verunreinigung durch Eifen und Mangan, fo wird fchon das gelbe fchmutzige Anfehn auf die Beymifchung des einen oder des andern fchliefsen laffen; fo wie die gelbe Flüffigkeit, welche fich durch Digeftion eines Theils des Oxyds mit 3 bis 4 Theilen reiner concentrirter Salzfäure bildet, und aus welcher

ſich durch blauſaures Eiſenkali ein blauer Niederſchlag wird fällen laſſen, die Beymiſchung des Eiſenoxyds beſtimmter darthun wird, und das Eindicken und viertelſtündige glühende Schmelzen eines Theils eines ſolchen Oxyds mit 2 bis 3 Theilen reiner Aetzkalilauge, in einem reinen heſſiſchen, oder beſſer ſilbernen, Schmelztiegel alsdann die Darſtellung einer Auflöſung aus der geſchmolzenen Maſſe durchs Vermiſchen mit 2 bis 3 Theilen deſtillirtem Waſſer und Filtriren derſelben, werden die Beymiſchung des Manganoxyds durch jene mehr oder weniger grün gefärbte, aus dieſer Farbe an der Luft ſchnell ins Blaue und Rothe übergehende, und endlich Manganoxyd in braunen Flocken fallen laſſende, Auflöſung auſser Zweifel ſetzen.

Verfälſchung durch Kreide, welche auf Fabriken, die das weiſse kalihaltige Spieſsglanzoxyd verfertigen, damit vorgenommen werden ſoll, würde ſchon durchs Aufbrauſen mit jeder Säure, mit welcher man ein ſolches Oxyd in Berührung ſetzte, zu erkennen ſeyn; noch beſſer aber durch Digeſtion eines ſolchen verdächtigen Oxyds mit 2 Theilen reiner Salpeterſäure, und Vermiſchen der dadurch entſtandenen mit 6 bis 8 Theilen deſtillirten Waſſers, verdünnten und filtrirten Auflöſung, mit einer Auflöſung von kohlenſtoffſaurem Kali (*Oleum tartari p. deliquium*) oder Natron, durch einen ſich alsdann abſondernden weiſsen Niederſchlag von kohlenſtoffſaurem Kalk, ſich beſtimmen laſſen.

g) Vom Zinkoxyde.

(Zinkkalk. Zinkblumen. *Zincum oxydatum. Calx Zinci. Flores Zinci.*)

§. 146.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Hellot lehrte zuerst 1735 die bessere Bereitungsart des weissen Zinkoxyds (Zinkblumen) durchs Erhitzen des Zinks im Schmelztiegel. Jedoch scheint es ausser Zweifel zu seyn, dass schon früher andere Chemiker schlechtere Verfahrungsarten kannten, ein Zinkoxyd zu bereiten.

M. s. die chemischen Abhandlungen der Kön. Akademie der W. zu Paris, Jahr 1735. in von Crell's neuem chemischen Archiv, B. IV. 118. 124. 133. 141.

Späterhin, 1776, war v. Crell der erste, welcher das Zinkoxyd auch durchs Ausscheiden aus dem schwefelsauren Zinkoxyde vermittelst Alkalien, in einer Dissertation über die Zinkblumen darzustellen vorschlägt; worauf van Mons die Ausscheidung des Zinkoxyds bestimmter aus dem reinen schwefelsauren Zink durch Aetzkali vorschlug.

M. s. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie, 1795. S. 195. und v. Mons Arzneybuch, übersetzt von Trommsdorff, S. 57.

Die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* wählten bey der ersten Ausgabe, 1799, anstatt des Aetzkali kohlenstoffsaures Kali zur Darstellung des Zinkoxyds aus dem schwefelsauren Zink, ohne den erhaltenen Niederschlag durchs Glühen von der Kohlenstoffsäure zu befreyen; allein da sie späterhin, theils darauf aufmerksam gemacht, theils selbst darauf aufmerksam wurden, dass der auf jene Weise erhaltene Niederschlag mit dem durchs Glühen bereiteten Zinkoxyde in seiner Natur nicht übereinstimme, weil er sowohl Kohlenstoffsäure enthalte, die jenes nicht enthält, und auch nicht ent-

halten darf, und vielleicht das Zink im kohlenſtofffauren Zink noch nicht völlig oxydirt enthalten ſey, ſo ſchrieben ſie 1804 bey einer zweyten Auflage der *Pharmacopoea boruſſica* vor, den erhaltenen Niederſchlag nach gehörigem Ausſüſsen durchs Glühen von der Kohlenſtoffſäure zu befreyen und, wenns möglich, ſtärker zu oxydiren.

Wenn man die Frage aufwirft: welche von beiden Verfahrungsarten, das reine Zink zu gewinnen, iſt die vortheilhafteſte und beſte? ſo läſst ſich dieſe beantworten, wie folgt: Beide Verfahrungsarten ſind in ihrer Art gut, und hat man einen reinen, von Eiſen, Bley und Zinn freyen oſtindiſchen Zink, ſo verdient bey einem richtigen Verfahren die ältere durchs Glühen Vorzüge; hat man es aber mit einem eiſen- und bleyhaltigen Zink zu thun, ſo iſt es allerdings beſſer, ſich der zweyten zu bedienen, und ſich auf die unten beym ſchwefelſauren Zink angeführte Art das unreine Zink, durch Schwefelſäure in reines ſchwefelſaures Zink vorher umzuwandeln. Uebrigens haben die Herausgeber der dritten Ausgabe der preuſsiſchen Pharmacopöe vom Jahre 1813 die Bereitungsart des Zinkoxyds unter Anwendung des ſchwefelſauren Zinkoxyds dahin abgeändert, daſs ſie das letztere Salz theils zur vollkommnen Oxydation des darin befindlichen Eiſenoxyduls, theils zu der des Zinkoxyds vorſchreiben mit dem neunten Theile ſalpeterſauren Kali's bis zum Weiſsglühen zu erhitzen.

Bucholz, der dieſes Verfahren 1815 einer genauen Prüfung unterwarf, erhielt unter andern dabey folgende Reſultate. 1) Die zuletzt angegebene Vorſchrift der preuſsiſchen Pharmacopöe iſt richtig und praktiſch; 2) es leidet keinen Zweifel, daſs das reinſte Zinkoxyd nach einer lebhaften Rothglühhitze eine nach dem Erkalten bleibende gelbliche Farbe annehmen könne; 3) daſs man ſich beym Fällen, beſonders der Metalloxyde durch Alkalien, in Acht zu nehmen habe, keine

überſchüſſige Menge derſelben anzuwenden, weil ſich dadurch ſehr leicht Tripelverbindungen bilden, die den Arbeiter oft in Verlegenheit ſetzen können; 4) daſs es ein kohlenſtoffſaures Zinkoxyd mit mehr und mit weniger Kohlenſtoffſäure gäbe, wovon das erſtere durch ſiedendes Waſſer eine theilweiſe Zerlegung erleidet, und dann in einen weit weniger aufgequollenen Zuſtand übergeht.

M. ſ. Bucholz Almanach f. Apotheker und Scheidekünſtler für 1816. S. 114.

§. 147.

Beſte Verfahrungsart, das Zinkoxyd durchs Glühen darzuſtellen.

Die beſte Verfahrungsart, das weiſse Zinkoxyd (Zinkkalk, Zinkblumen, *Zincum oxydatum album, Calx Zinci, Flores Zinci*) darzuſtellen, iſt folgende: Man lege einen geräumigen, wo möglich runden, walzenförmigen heſſiſchen Schmelztiegel in einen gut ziehenden Windofen etwas ſchief oder ſchräg, auf ein unterliegendes Ziegelſtück gehörig ein, ſo, daſs deſſen Rand auf die vordere Ofenkante reicht, und bequem Kohlen rings um denſelben gelegt werden können. Hierauf lege man eine beliebige Menge reines, von Eiſen, Zinn und Bley befreyetes Zink, von deſſen Reinheit man ſich vorher auf die §. 62. angeführte Weiſe überzeugt haben muſs, in den Tiegel, bedecke ihn zur Abhaltung von Kohle, Aſche und dergleichen, und zur Beförderung des Schmelzens mit einem gut paſſenden Ziegelſtück, und gebe hierauf behutſames, allmählig bis zum Glühen des Zinks zu verſtärkendes Feuer. Hat der Tiegel nach dem Schmelzen des Zinks ohngefähr noch eine Viertelſtunde ſtark roth geglühet, und findet man letztern beym Abnehmen des Deckels mit einer grauen Haut (unvollkommenes oder graues Zinkoxyd) bedeckt, ſo nehme man einen breiten, ſaubern, roſtfreyen, eiſernen Spatel und ziehe vorſichtig die Oxydhaut zurück. Erfolgt in dieſem Falle ein

mit aufserordentlich blendender, gelber, grüner und blauer Flamme begleitetes lebhaftes Verbrennen der Oberfläche des Zinks, so hat solcher den schicklichen Grad der Erhitzung angenommen, bey welchem es zu erhalten ist; denn eine stärkere Erhitzung raubt dem entstehenden Zinkoxyde seine Lockerheit und weifse Farbe, und bey einer schwächern Erhitzung wird zu viel graues Oxyd gebildet. Man fahre nun fort, immer nach jedesmahligem Ausbrennen des Zinks das Zinkoxyd auf die Seite zu schieben, um dadurch der Luft wieder Zugang zum glühenden Metalle und grauen Zinkoxyde zu verschaffen, worauf jedes Mahl neues Brennen des Zinks und Bildung von Zinkoxyd erfolgen wird, so lange als noch metallisches Zink gegenwärtig ist. Während dessen dieses Verbrennen des Zinks Statt findet, wird sich nicht nur das entstandene Zinkoxyd im Tiegel anhäufen, sondern ein Theil davon wird auch in einem sehr feinen und lockern Zustande aus dem Tiegel entweichen, und sich zum Theil als eine lockere, leicht flockige, spinnewebenartige, weifse Substanz, die man sonst philosophische Wolle (*Lana philosophica*) nannte, und für die eigentlichen wirksamen Zinkblumen hielt, an nahe kalte Gegenstände anlegen, zum Theil auch in der Luft des Arbeitsortes herum fliegen. Während des Oxydirens des Zinks nehme man das entstandene sich etwas angehäuft habende Zinkoxyd von Zeit zu Zeit, durch einen eisernen Spatel oder saubern eisernen Löffel heraus, und lege es auf ein sauberes Kupferblech oder in eine irdene Schüssel zum Abkühlen; theils deshalb, damit es nicht den Zutritt der Luft zum Zink beym fortgehenden Oxydiren verhindere; theils und auch hauptsächlich deshalb, damit das gebildete Zinkoxyd nicht zu lange der Glühhitze ausgesetzt bleibe, wodurch seine Lockerheit und weifse Farbe verloren geht und das Oxyd zu einer dichtern festern Masse zusammensintert. Hat man auf besagte Weise alles Zink und graues Zinkoxyd in ein weifses lockeres Oxyd ver-

wandelt, so reibe man solches, zur Absonderung eines Theils beym Herausnehmen aus dem Tiegel in kleinen Stückchen mit beygemengt werdendem regulinischen Zink, mit einer hinreichenden Menge Wasser in einem Serpentinmörser oder besser in einer glasurirten Schüssel zu wiederholten Mahlen ab, gebe die jedes Mahl dadurch entstehende milchige Flüssigkeit, nachdem sie vorher zur Ablagerung der metallischen Theile einige Augenblicke geruhet hat, durch ein sauberes feines Haarsieb in einen saubern geräumigen irdenen Topf oder hölzernen Zuber (Gelte), und verfahre mit dem Rückstande so lange, als sich noch ein weisses Oxyd auswaschen läfst. Durch ruhiges Stehen lasse man das durch Auswaschen, Schlämmen und Durchlaufen durch ein Haarsieb vom regulinischen Zinke und andern Unreinigkeiten gereinigte Oxyd sich aus der Flüssigkeit ausscheiden, sammle es hierauf nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit auf ein sauberes Filter, trockne es, und hebe es endlich in einem gut zu verschliessenden Gefäfse gegen den Zutritt der Kohlenstoffsäure verwahrt, auf. Es wird oft beynahe ein Viertel mehr betragen, als das dazu verwendete Zink.

§. 148.

Beste Verfahrungsart, um das Zinkoxyd durch Hülfe der Niederschlagung aus dem schwefelsauren Zink zu gewinnen.

Man nehme 9 Theile vollkommen reines schwefelsaures Zinkoxyd, wie solches darzustellen weiter unten gelehrt werden wird, keineswegs aber gemeines im Handel vorkommendes, welches gewöhnlich auch schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Kupfer enthält, vermische es aufs genaueste mit 1 Theil reinen Salpeter, erhitze das Gemenge in einem saubern hessischen Schmelztiegel bis zum Weisglühen, löse es in der 20fachen Menge destillirten oder reinen Regenwassers auf; gebe hierauf zu der klaren filtrirten Auflösung allmählig

eine Auflösung von kohlenstofffaurem Natron oder von kieselerdefreyem unvollkommen kohlenstofffauren Kali (gereinigtes Potaschenkali) so lange hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt; sondere nun durch ruhiges Stehen und behutsames Abgiessen die Salzflüssigkeit vom Niederschlage ab, vollende die Reinigung desselben vom anhängenden Salze durch ein sehr oft mit vielem Wasser wiederholtes Abwaschen, sammle endlich den Niederschlag auf ein sauberes Filter, lasse ihn trocknen, glühe ihn hierauf zur Entfernung der Kohlenstofffäure in einem wohl bedeckten saubern Schmelztiegel eine Viertelstunde lang roth, oder, wenn dies noch nicht genug seyn sollte, so lange, bis etwas des aus der Mitte des Tiegels genommenen Zinkoxyds mit Salzsäure nicht mehr aufbraust, und hebe es endlich, wie vorhin angegeben, vorsichtig auf.

Das sehr sorgfältige Auswaschen des kohlenstofffauren Zinkoxyds ist vorzüglich deswegen nothwendig, weil sonst leicht ein Antheil überflüssig hinzugefügtes kohlenstofffaures Kali oder Natron am Zinkoxyde hängen bleibt und demselben selbst nach dem Glühen die Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen, mittheilen könnte.

Ein stärkeres Glühen, als ein mäfsiges Rothglühen, ist deshalb zu vermeiden, weil bey einem solchen das geglühete Oxyd zu leicht seine Weifse und Lockerheit verlieren und dagegen gelblich oder graulich und zusammengesintert erscheinen könnte. $2\frac{1}{2}$ Theile reines schwefelsaures Zink werden gegen 1 Theil reines Zinkoxyd liefern.

§. 149.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den zwey vorstehenden Bereitungsarten des Zinkoxyds.

Was den Vorgang bey der ersten Bereitungsart des Zinkoxyds betrifft, so ist solcher folgender: Wenn das geschmolzene Zink bis auf einen gewissen Grad roth

glühet, so zieht es auf der Oberfläche den Sauerstoff eines Antheils der darüber stehenden atmosphärischen Luft an, und verbindet sich damit zum grauen Zinkoxyde, welches über dem andern fliessenden Zink eine Decke bildet, die das fernere Oxydiren desselben hindert, und eine stärkere Anhäufung von Wärme in dem geschmolzenen Zink verursacht. Wird nun die Hülle von grauem Zinkoxyd weggenommen, so tritt das stärker erhitzte Zink mit einer neuen Portion atmosphärischer Luft in Berührung, und entzieht nun derselben ihr Sauerstoffgas mit einer weit grössern Heftigkeit und Kraftäusserung, als vorhin; dermassen, dass nicht nur das Zink sogleich in den Zustand des weissen lockern vollkommenen Oxyds übergeht, sondern auch durch die hierbey Statt findende Einsaugung einer ausserordentlichen Menge von Sauerstoff eine so grosse Menge mit dem Sauerstoffe vorher verbundener Wärmestoff frey wird, dass dadurch der sich oxydirende Zink mit einer heftigen blendenden Flamme umgeben wird, und sich ein Theil Zink bisweilen dabey verflüchtigt, der sich in der Luft oxydirt und brennt, bey welcher Erhitzung sich auch das graue Zinkoxyd vollkommen oxydirt. Durch eine stärkere Erhitzung, als zum Oxydiren und Brennen des Zinks beym Zutritt der atmosphärischen Luft nöthig ist, verliert das durch die Vereinigung des Zinks mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft entstandene sehr lockere und weisse Zinkoxyd seine Lockerheit und Weisse, und sintert zu einem weniger lockern und gelblichen Oxyde zusammen.

Der Vorgang bey der zweyten Bereitungsart des Zinkoxyds ist folgender: In der Verbindung mit der Schwefelsäure befindet sich das Zink schon auf einer hohen Stufe der Oxydation, jedoch, wie Einige wollen, noch nicht auf der höchsten. Durch das Glühen mit dem Salpeter wird durch einen Theil Sauerstoff von dessen Säure so wohl das Zinkoxyd vollkommen oxydirt, als auch das vielleicht noch dabey befindliche Eisenoxy-

dul bis zur höchsten Stufe der Oxydation erhoben, in welchem Zustande es bey der Lösung in reinem Wasser ausgeschieden wird, und nun durchs Filter von der Lösung des reinen schwefelsauren Zinks getrennt werden kann. Kommt dieses Salz im aufgelösten Zustande mit kohlenstoffsaurem Kali oder Natron in Berührung; so findet eine Austauschung der Bestandtheile Statt: das Kali oder Natron des kohlenstoffsauren Natrons oder Kali's tritt an die Schwefelsäure des schwefelsauren Zinks, und bildet damit schwefelsaures Natron (Glaubersalz) oder schwefelsaures Kali (vitriolisirter Weinstein), die im zugegen seyenden Wasser aufgelöst bleiben; die Kohlenstoffsäure hingegen tritt an das Zinkoxyd und bildet damit in Wasser unauflösliches kohlenstoffsaures Zinkoxyd. Durch behutsames Glühen entweicht die Kohlenstoffsäure und das Zinkoxyd bleibt rein zurück. Bey einem zu starken Erhitzen erfolgt die schon vorhin angeführte nachtheilige Veränderung des Präparats.

§. 150.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen Zinkoxyds.

Das reine Zinkoxyd muss sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen: Es muss sehr weiss, leicht, locker, völlig geruch- und geschmacklos seyn, sich ruhig ohne Gasentwickelung und davon abhängendes Aufbrausen vollkommen in Säuren auflösen lassen, und dadurch eine wasserhelle Auflösung bilden; in mäſsiger Glühhitze muss es zwar gelb werden, aber beym Erkalten seinen vorigen ungefärbten Zustand wieder annehmen. Mit Schwefelsäure neutralisirt, muss es eine völlig klare Auflösung bilden und verdunstet und krystallisirt reines schwefelsaures Zinkoxyd (weisser Zinkvitriol) liefern. Es enthält nach Proust und Bucholz in 100 Theilen zwischen 79—80 Theilen Metall und 20—21 Theilen Sauerstoff.

§. 151.

Prüfung des Zinkoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen des Zinkoxyds dürften wohl vorzüglich folgende seyn:

1) Die durch Kohlenstoffsäure, entweder dadurch entstanden, dafs das nach der zweyten Art bereitete Zinkoxyd nicht vollkommen von seiner Kohlenstoffsäure durchs Glühen befreyt worden ist, oder dadurch, wenn das reine Zinkoxyd nicht behutsam und genau genug gegen den Zutritt der Kohlenstoffsäure in der atmosphärischen Luft verwahrt, solche durch die Länge der Zeit angezogen hat.

2) Die durch regulinisches Zink, wenn das Oxyd entweder gar nicht, oder doch nicht sorgfältig genug, von dem beygemengten regulinischen Zinkmetall durchs Schlämmen gereinigt worden ist.

3) Die durch Bleyoxyd, wenn zur Bereitung des Zinkoxyds bleyhaltiger Zink vom Harze und nicht reiner ostindischer Zink angewendet wurde.

4) Die durch Eisenoxyd, wenn das zur Darstellung des Zinkoxyds angewendete Zink eisenhaltig, oder, war das Zinkoxyd auf dem nassen Wege bereitet, wenn dazu eisenhaltiges schwefelsaures Zink angewendet worden war.

5) Die durch Kupfer, wenn entweder das Zink kupferhaltig, oder auch das Zinkoxyd auf dem nassen Wege aus kupferhaltigem unreinem schwefelsauren Zink ausgeschieden worden war.

6) Die durch kohlenstoffsauren Kalk (Kreide), oder kohlenstoffsaure Bittererde (Magnesia).

Was die erste Verunreinigung betrifft, so wird sich diese gar leicht durch das Aufbrausen beym Berühren mit Säuren zu erkennen geben.

Die

Die zweyte Verunreinigung, die durch regulinisches Zink, läſst ſich ſchon durchs Schlämmen des Oxyds mit Waſſer, wobey das Zink wegen gröſserer Schwere zurückbleibt, entdecken; vollends auſser Zweifel geſetzt wird ſie aber durch Zuſatz von etwas Salzſäure zu dem beym Schlämmen erhaltenen Rückſtande, oder zu etwas des ungeſchlämmten der Verunreinigung verdächtigen Oxyds; denn in beiden Fällen wird ſich Waſſerſtoffgas (brennbare Luft) entwickeln, und ſich durch ſeinen Geruch zu erkennen geben.

Die dritte Verunreinigung, die durch Bleyoxyd, kann man durch einen Rückſtand von einem weiſsen ſchweren Pulver, welches, nach dem Auflöſen eines Theils Zinkoxyd, in durch 4 Theile Waſſer verdünnter Schwefelſäure zurückbleibt und ſchwefelſaures Bleyoxyd iſt, wenn es durchs Uebergieſsen mit Schwefelammonium oder ſchwefelwaſſerſtoffgashaltigem Waſſer ſchwarzbraun oder ſchwarz wird, leicht erkennen.

Die vierte Verunreinigung, die durch Eiſenoxyd, läſst ſich, auſser der gelblichen Farbe des Oxyds, durch Auflöſung eines Theils Zinkoxyd in Salzſäure, durch die dadurch entſtehende gelbe Farbe der Auflöſung und einen ſich daraus durch blauſaures Eiſenkali (Blutlauge) fällenden blauen Niederſchlag (Berlinerblau) darthun. Auch ergiebt ſich ein Eiſenoxydgehalt im Zinkoxyde dadurch, daſs, wenn man etwas eines ſolchen Zinkoxyds in Schwefelſäure auflöſt, und hierauf ſo viel Aetzammonium zur Auflöſung giebt, bis alles dadurch gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöſt iſt, röthliche oder braungefärbte Flocken zurückbleiben.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Kupfer, läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man löſe etwas Zinkoxyd in verdünnter Schwefelſäure ſo auf, daſs die Auflöſung nicht zu viel freye Säure enthält. In die eine Hälfte derſelben tauche man ein polirtes Stück Eiſen; ein binnen einigen Minuten ſich bildender Ueberzug von reguliniſchem Kupfer wird die Verunreinigung durch

Kupfer darthun; ſo wie zu der andern Hälfte der Auflöſung ſo lange geſetztes Aetzammonium, bis das Zinkoxyd wieder aufgelöſt worden iſt, eine entſtehende blaue Farbe der Auflöſung, die Gegenwart des Kupferoxyds bekräftigen wird.

Die ſechste Art endlich der Verunreinigung des Zinkoxyds, die durch kohlenſtoffſauren Kalk und Bittererde, wird ſich aus Folgendem darthun laſſen: Man ſetze eine Portion eines, einer ſolchen Verfälſchung verdächtigen, Oxyds mit ſo viel verdünnter Schwefelſäure, als zu ſeiner Auflöſung hinreichend iſt, in Berührung. Erfolgt Aufbrauſen und bleibt ein Antheil eines weiſsen, in überſchüſſiger Säure ſchwer oder unauflöslichen, lockern, etwas kryſtalliniſchen, Pulvers zurück, welches durch Schwefelammonium oder ſchwefelwaſſerſtoffgashaltiges Waſſer nicht ſchwarz oder braun gefärbt wird: ſo iſt die Gegenwart von kohlenſtoffſaurem Kalk bewieſen; denn der weiſse Rückſtand iſt neu gebildeter ſchwefelſaurer Kalk, welcher auch zurückbleibt, wenn das Zinkoxyd ſelbſt damit verfälſcht wäre; in welchem Falle aber kein Aufbrauſen entſtehen würde, wenn nicht etwa auch kohlenſtoffſaurer Kalk zugleich gegenwärtig wäre, oder das Zinkoxyd ſelbſt Kohlenſtoffſäure aus der Luft aufgenommen hätte. Die Gegenwart der Bittererde würde ſich erkennen laſſen, wenn bey der Abweſenheit von ſchwefelſaurem Kalk, bey der Auflöſung des Zinkoxyds in Schwefelſäure, durch eine Auflöſung von neutralem ſauerkleeſauren Kali, in der vorher durch Kali neutraliſirten Auflöſung des ſchwefelſauren Zinks ein ſtarker Niederſchlag von ſauerkleeſaurer Bittererde entſtünde, deren Natur man durchs Glühen, und nach der dadurch erfolgenden Zerſtörung der Säure durchs Auflöſen des Rückſtandes in Schwefelſäure, woraus ſchwefelſaure Bittererde (Bitterſalz) entſtehen würde, näher erkennen könnte.

Sechste Abtheilung.

Von den erdigen Stoffen.

(Erden. *Terrae.*) *)

Von der Bittererde.

(Talkerde. Talk. Bitterſalzerde. *Magneſia. Talcum. Terra muriatica. Terra ſalis amari.*)

§. 152.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Zu Anfange des 18ten Jahrhunderts war unter dem Namen *Magneſia alba* von einem Domherrn zu Rom ein Mittel verkauft worden, deſſen Bereitungsart durchs Eindicken der Salpetermutterlauge, Ausglühen und

*) Durch Berzelius, Davy und andere Chemiker wurde die, bis noch vor Kurzem gegoltene Anſicht über die Einfachheit der Erden als ungegründet dargethan, und bis zur höchſten Wahrſcheinlichkeit erwieſen, daſs ſie gleich den übrigen Metalloxyden und Alkalien Zuſammenſetzungen aus einer metalliſchen Grundlage und Sauerſtoff wären. Man könnte es daher auch wohl für ſchicklicher halten, ſie in einerley Abſchnitt mit den übrigen Metalloxyden abzuhandeln; allein andererſeits berechtigen uns doch andere Verhältniſſe, ſie als beſondere Körperklaſſe zu betrachten. Vorzüglich gehört wohl hierher, daſs die Erden mit dem Schwefel entweder gar keine oder nur leicht zu trennende und unvollſtändige Verbindungen eingehen, welche Eigenſchaft doch allen übrigen Metalloxyden zukommt. Auch ſcheint die Verbindung mit Sauerſtoff in mehrfachen Verhältniſſen, die faſt allen Metallen eigen iſt, denen der Erden, ſo weit unſere Kenntniſſe bis jetzt reichen, gänzlich abzugehen. Dann iſt auch noch wohl die völlige Ungefärbtheit und Geſchmackloſigkeit der Erden, da hingegen die eigentlichen Metalloxyde mehr oder weniger einen metalliſchen Geſchmack hervorbringen, und mehr oder weniger gefärbt ſind, hierhin zu zählen.

Auslaugen des trocknen Rückſtandes, der damahlige kaiſerliche Leibarzt Coferle zuerſt in Deutſchland bekannt machte, und welche hernach in die meiſten Dispenſatorien aufgenommen worden iſt. Valentin war es, der 1707 dieſes Verfahren näher und beſtimmter mittheilte.

M. ſ. deſſen *Diſſertatio de magneſia alba.* Gieſsae, 1707.

Slevogt machte 1709 die Entdeckung, daſs ſich jene ſogenannte Magneſia auch durch Potaſchenkali aus der Mutterlauge des Salpeters abſcheiden laſſe.

M. ſ. deſſen *Diſſertatio de magneſia alba.* Jenae, 1709.

Friedrich Hoffmann machte 1722 ſeine Verſuche über die weiſse Magneſia aus der Mutterlauge des Salpeters bekannt, wodurch indeſſen dieſer Gegenſtand weder völlig aufgeklärt, noch eine Methode ausgemittelt wurde, eine reine Magneſia zu bereiten. So wie auch ein Vorſchlag deſſelben, betreffend die Anwendung der Mutterlauge des Kochſalzes, um daraus Magneſia zu erhalten, welcher weit früher auf den rechten Weg in dieſer Sache hätte leiten können, bey den Chemikern der damaligen Zeit die verdiente Aufmerkſamkeit nicht fand.

M. ſ. deſſen *Obſervationes phyſic. chymic. ſelect.* Halae, 1722. pag. 115—122. 194—198.

Es wurde daher immer eine unreine, wenn ſie durchs Niederſchlagen mit Potaſchenkali dargeſtellt worden war, aus kohlenſtoffſaurem Kalk und etwas kohlenſtoffſaurer Bittererde gemengte Magneſia, und wenn ſie auf die andere Art durchs Eindicken, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge erhalten worden war, ein mehr oder weniger Kohlenſtoffſäure und halbzerſtörte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure und Salpetergas) enthaltendes Gemenge aus Kalk und Bittererde erhalten und von den Aerzten unter dem Namen Magneſia des Salpeters oder *Magneſia nitri* ver-

braucht; selbst lange noch nach Black's Entdeckung der eigenthümlichen reinen Magnesia.

Es war im Jahre 1755, als Black nicht nur die reine Magnesia oder Bittererde nach Friedrich Hoffmann's Vorschlage aus der Mutterlauge des Kochsalzes und des Meerwassers, und endlich auch aus dem, aus Schwefelsäure und Bittererde bestehenden Ebshamer Salze (englisches Salz) darzustellen beschrieb; sondern auch durch viele Versuche den Unterschied zwischen dem Kalke und der Bittererde zeigte, und solche im eigentlichen reinen von Kohlenstoffsäure freyen Zustande durchs Glühen darstellte.

M. s. *Essays and observations physical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh*, B. II. 1756.

Markgraf stellte 1759, Bergmann 1775 und Buttini 1779 ebenfalls Versuche über diesen Gegenstand an. Sie bestätigten nicht nur die Entdeckungen Black's, sondern sie, und unter ihnen vorzüglich Bergmann, erweiterten auch noch unsere Kenntnisse über die Magnesia, welche späterhin auch durch die Arbeiten mehrerer anderer Chemiker allmählig immer mehr zunahmen.

M. s. hierüber Markgraf's chymische Schriften, 2ter Theil, S. 1—11, und 20 und 32, und *Bergmanni Opuscula physica et chemica*, Vol. VI. *Index de magnesia.*

§. 153.

Beste Bereitungsart der reinen Bittererde.

Am besten wird die reine oder gebrannte Bittererde (*Magnesia pura*, s. *calcinata*, s. *usta*) folgender Maassen dargestellt: Einen vorher ½ Stunde wohldurchglühten (abgeäthmeten) saubern hessischen Schmelztiegel fülle man durchs Einstampfen möglichst mit reiner, wohlausgewaschener, von Kalk völlig befreyeter kohlenstoffsaurer Bittererde, stelle solchen in einem mäfsig ziehenden Windofen auf ein Ziegelstück, doch

so, daſs der Luftzug nicht gehindert wird, decke ihn mit einem wohlpaſſenden ſaubern Ziegelſtück zu und gebe nun zur Verhütung des Zerreiſsens des Tiegels und des Herausfahrens der Bittererde behutſames, allmählig bis zum ſtarken Rothglühen des Tiegels, Inhalts und Deckels zu verſtärkendes Feuer. Solches unterhalte man nun nach Maaſsgabe der zu behandelnden Menge und der Gröſse des Tiegels $\frac{1}{2}$ bis eine Stunde, oder ſo lange, bis etwas der aus der Mitte des Tiegels genommenen geglüheten Erde mit ſtark verdünnten Säuren nicht mehr aufbrauſt; hierauf laſſe man den Tiegel langſam erkalten, ſäubere ihn gehörig von auſsen, nehme die erkaltete Bittererde heraus, gebe ſie in eine oder mehrere wohl zu verſchlieſsende gläſerne Flaſchen, und hebe ſie gegen den Zutritt von Staub und Luft wohl verwahrt auf.

§. 154.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung der reinen oder gebrannten Bittererde.

Die Verwandtſchaft zwiſchen der Kohlenſtoffſäure und der Bittererde in der kohlenſtoffſauren Bittererde iſt ſo gering, daſs ſie ſchon durch ein mäſsiges Rothglühen, wodurch die Kohlenſtoffſäure in Gasform verſetzt wird, aufgehoben wird und die Erde rein zurück bleibt. Das Glühen der Bittererde in einem abgeäthmeten Schmelztiegel iſt deshalb nöthig, damit ſie keinen thonartigen Geruch annehme, welches der Fall bisweilen iſt, wenn man einen neuen, vorher nicht geglühten heſſiſchen Schmelztiegel dazu anwendet. Das Herausfahren der Bittererde aus dem Tiegel bey einem zu jähen Erhitzen, iſt eine Folge des ſich zu ſchnell in Dampf verwandelnden Waſſers bey der Bittererde, und der plötzlich frey werdenden und wieder Gasform annehmenden Kohlenſtoffſäure.

§. 155.

Beschreibung der Eigenschaften einer reinen Bittererde.

Die reine Bittererde ist gleich den übrigen reinen Erden in Wasser völlig unauflöslich, geschmack- und geruchlos, von Farbe weiss, unschmelzbar und nicht zu verflüchtigen. Ferner fühlt sie sich weich an, erhärtet im Feuer nicht, giebt mit Wasser keinen zähen zusammenhängenden Teig, erwärmt sich auch damit nicht im mindesten. Sie leuchtet bisweilen im Dunkeln nach heftigem Glühen. Alkalien lösen sie weder auf nassem noch trocknem Wege auf. Sie macht schmelzbare Mischungen strengflüssig. Sie besitzt zur Kohlenstoffsäure eine so geringe Verwandtschaft, dass sie während einer lange Zeit daurenden Berührung mit der atmosphärischen Luft, dieser die Kohlenstoffsäure nicht entzieht. Sie verbindet sich mit den Säuren ohne das geringste Aufbrausen unter Wärme - Entwicklung zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich vorzüglich durch einen bittern Geschmack auszeichnen, von welcher Eigenschaft sie ihren Namen erhalten hat. Die mit der Schwefelsäure entspringende Verbindung ist leicht auflöslich. Sie zeigt auch eine grosse Neigung sich mit den Alkalien und Säuren zu Tripelsalzen zu vereinigen. Die reine Bittererde entbindet nicht nur bey ihren Auflösungen in starken Säuren viel Wärme; sondern diese Temperaturerhöhung kann bey schneller Vermischung mit der concentrirten dunkel gefärbten Schwefelsäure so weit gehen, dass nicht nur die ganze Masse leicht glühet, sondern auch Funken sprühet. Mit dem Schwefel soll sie sich durchs Glühen auch zu einer schwach verbundenen Mischung vereinigen. Nach Davy und Berzelius ist die Bittererde in 100 Theilen zusammengesetzt aus 61,2 eigenthümlicher metallischer Grundlage (*Magnium*) und 38,8 Sauerstoff.

§. 156.

Prüfung der reinen Bittererde auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen der reinen Bittererde dürften wohl nur folgende seyn: 1) die durch Aetzkalk, wenn die zum Glühen angewendete kohlenstoffsaure Bittererde kohlenstoffsaures Kalk enthielt; 2) die durch etwas Kieselerde, wenn die zur Niederschlagung der kohlenstoffsauren Bittererde angewendete alkalische Flüssigkeit Kieselerde enthielt; 3) die durch schwefelsaure und salzsaure Salze, wenn die dazu verwendete kohlenstoffsaure Bittererde nicht gehörig ausgewaschen worden ist; 4) die durch Kohlenstoffsäure, wenn entweder solche durchs Glühen nicht vollkommen ausgeschieden, oder solche durch die Länge der Zeit wieder angezogen worden ist.

Die erste Verunreinigung, die durch Aetzkalk, wird sich 1) durch den Kalkgeschmack, 2) durch das beym Schütteln mit Wasser entstehende Kalkwasser, und 3) durch einen lockern Rückstand von schwefelsaurem Kalke beym Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entdecken lassen. Die zweyte Verunreinigung, die durch Kieselerde, wird sich bey der Auflösung in Salpetersäure durch einen aufgelöst bleibenden, gallertartigen, opalisirenden weisslichen Stoff zeigen. Die dritte Verunreinigung, die durch salzsaure und schwefelsaure Salze, wird der Geschmack, oder der bey einer nochmahligen Auslaugung einer Portion Bittererde mit reinem Wasser, und beym Verdunsten der hellen abfiltrirten Flüssigkeit bleibende Salzrückstand zu erkennen geben. Die vierte Verunreinigung endlich, die durch Kohlenstoffsäure, wird sich durch das sich beym Uebergiessen einer Portion davon mit etwas verdünnter Schwefelsäure zeigende Aufbrausen darthun.

Siebente Abtheilung.

Von den alkalischen Stoffen.

(Alkalien. Laugensalze. *Alcalia. Salia alcalina.*) *)

a) Vom Kali

im flüssigen und festen Zustande.

(Aetzalkali. Aetzkali. Aetzendes Pflanzenlaugensalz. Aetzkaliflüssigkeit. Aetzlauge. Aetzkalilauge. Seifensiederlauge. Alkalischer Aetzstein. *Kali. Kali causticum. Alcali vegetabile causticum. Liquor Kali caustici. Lixivium saponariorum. Lapis causticus chirurgorum.*)

§. 157.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die Darstellung eines reinen Kali im flüssigen Zustande, oder einer Aetzlauge war schon den Griechen und Römern bekannt, ohne Zweifel aber nur in einem unvollkommenen Zustande, wie aus mehreren Stellen des griechischen Schriftstellers Strabo und des römischen Schriftstellers Plinius hervorzugehen scheint. Der Letztere führt in seiner *Historia naturalis* XVIII. c. 51.

*) Obwohl durch die Bemerkungen eines Davy, Gay-Lussac, Thenard, Berzelius, Seebeck, Bucholz u. m. a. Chemiker, die wahre Natur der alkalischen Stoffe schon seit mehreren Jahren enthüllt und dadurch gezeigt worden ist, dass sie Verbindungen eigener metallischer Grundlagen mit Sauerstoff sind, und man dadurch leicht bewogen werden könnte, sie in dem Abschnitte der Metalloxyde abzuhandeln; so sind doch ihre Eigenschaften zum Theil so ausgezeichnet und eigenthümlich, dass man nicht umhin kann, sie auch noch besonders für sich abzuhandeln.

auch noch an, dafs die Deutfchen und Gallier Seife aus Talg und Afche bereitet haben; folglich auch die hierbey nöthige alkalifche Lauge zu bereiten gewufst haben müffen.

Beftimmter und etwas genauer kannte fpäterhin Paulus Aegineta und Geber der Araber, welcher letzterer im achten Jahrhundert lebte, das Verfahren, eine Aetzlauge zu bereiten, und erfterer belegte fie mit dem Namen *Lixivium protostactum*.

M. f. hierüber Hebenftreit's Anmerkungen zu Bergmann, *de primordiis chemiae* in d. *Opufcul.* IV. p. 79, und d. *Liber inveftigationis*, und d. *de inventione veritatis*, C. VI. p. 172.

Lange Zeit bedienten fich die Chemiker, um die Aetzlauge zu bereiten, des Verfahrens, nach welchem gleiche Theile gebranntes Kalk und Potafchenkali mit einander gefchmolzen, die gefchmolzene Maffe hierauf mit Waffer ausgelaugt und die filtrirte Lauge eingedickt wurde; oder des Verfahrens, deffen fich die Seifenfieder zur Bereitung ihrer Lauge bedienen, durch Anfertigung eines, Aefcher genannten, Gemenges aus guter Holzafche und Kalk, Auslaugen deffelben und Eindicken der erhaltenen klaren Lauge.

M. f. hierüber die *Pharmacop. edinburg.* edit. III. 1735. p. 164; ferner d. *Dispenfatorium boruffo - brandenburgicum* 1781. Sect. II. p. 49, und d. *Dispenfatorium brunsv.* 1777. p. 201.

Erft nachdem durch Black zu Edinburgh in Schottland 1756 (m. f. *Effays and obfervations Phyfical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh*, B. II.) und durch Meyer in Osnabrück 1764 (m. f. deffen chemifche Verfuche zur näheren Kenntnifs des ungelöfchten Kalks, Hannover) vermittelft genauer Verfuche ausgemittelt worden war, auf was für eine Art das gebrannte Kalk dem damit in Berührung gefetzten Potafchenkali die Aetzbarkeit verfchaffe, und wie lange vom Kalke dem Kali zur Erlangung völliger Aetzbarkeit

zugesetzt werden müsse; so wurde von den mehresten Dispensatorien und chemischen Handbüchern, nur mit geringen unwesentlichen Abweichungen, beynahe ein und dasselbe Verfahren Aetzkalilauge zu machen vorgeschrieben; zu welchem Ende entweder der kalten oder warmen Auflösung des Potaschenkali in genugsamem Wasser die nöthige Menge frisch gebrannten Kalks oder umgekehrt der gehörigen Portion mit Wasser vorher gelöschten breyförmigen Kalks das gepülverte oder in Wasser aufgelöste Kali zugesetzt, und das Gemenge entweder nach 24stündigem Stehen kalt, oder nach einem, eine halbe bis ganze Stunde daurenden Sieden warm zur Absonderung der Lauge auf einen leinenen Spitzbeutel gegeben werden sollte. Lange bemühete man sich vergebens, das richtige Verhältniss auszumitteln, in welchem das Kalk dem Potaschenkali zur Verwandlung in Aetzkali zugesetzt werden müsste, bis man endlich einsah, dass dieses so verschieden seyn müsse, als das Potaschenkali und das Kalk in ihrer Güte verschieden seyn können, und schrieb in der Folge vor, der Alkaliauflösung so viel Kalk zuzusetzen, bis die Lauge gehörig ätzend nach der davon gegebenen Probe sey.

Dossie gab 1758 eine bestimmtere Vorschrift, die Aetzlauge zu bereiten, und schrieb dazu vor, 10 Theile Potasche mit kaltem Wasser auszuziehn, den abfiltrirten Auszug zum Sieden zu bringen, und hierauf während des Siedens von 15 Theilen durch Wasser in Breyform versetzten gebrannten Kalk so lange allmählig zuzusetzen, bis etwas der abfiltrirten Lauge die vorgeschriebene Probe halte.

M. s. d. *Elaboratory laid open.* London, 8., und Uebersetzung davon, mit dem Titel: das geöffnete Laboratorium von H. Königshöfer, 1760, mit Zusätzen von J. Ch. Wiegleb, 1783.

Das vorstehende Verfahren wurde späterhin von Hagen, Westrumb, Wiegleb, Schlegel und mehreren andern Chemikern in ihren Lehrbüchern auf-

genommen; jedoch mit der Abänderung, daſs ſie dazu vorſchrieben, das gereinigte Potaſchenkali ſelbſt in Waſſer aufzulöſen, und zu dieſer ſiedenden Auflöſung den Kalkbrey allmählig, wie oben angeführt, zuzuſetzen.

M. ſ. Hagen's Grundſätze der Chemie, S. 82; ferner Weſtrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, 1. B. 3te und 4te Abtheilung, und Wiegleb's und Schlegel's deutſches Apothekerbuch, II. 460.

Da der ſich auf die beſchriebene Weiſe bey der Bereitung der Aetzlauge bildende Kalkbrey die entſtandene Aetzlauge zum gröſsten Theil einſchluckt, dadurch die Abſcheidung derſelben durch einen Spitzbeutel oder auf andere Art ſehr ſchwierig macht, ſo daſs das wiederholte Auslaugen mit ſehr groſsen Mengen Waſſer zur gehörigen Abſcheidung derſelben vom entſtandenen Breye nöthig wird, und die dadurch erhaltenen alkaliſchen Flüſſigkeiten viel Feuermaterial und Zeit zum Verdunſten erfordern, wobey ein Theil Aetzkali leicht wieder Kohlenſtoffſäure anzieht, und ein anderer Theil davon verloren geht; ſo war es ſehr erwünſcht, daſs Trommsdorff 1796, wahrſcheinlich durch eine frühere Beobachtung Meyer's aufmerkſam gemacht, eine Methode mittheilte, bey deren Befolgung jene Unbequemlichkeiten und Nachtheile zu vermeiden ſeyn ſollten. Sie beſtand darin, der kochenden Potaſchenlauge das Kalk nicht zu Brey gelöſcht, ſondern gepülvert zuzuſetzen; in welchem Falle der Kalk nicht aufquellen ſollte.

M. ſ. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 3. B. 2. St. S. 279.

Allein dieſes Verfahren Trommsdorff's ſcheint in der Folge nicht vorzüglicher als das ältere von andern Chemikern befunden worden zu ſeyn. Wenigſtens konnte Bucholz keinen Unterſchied im Erfolge bey dieſem und dem ſonſtigen Verfahren bemerken; vielmehr ſah er immer die Kalkmaſſe ſo ſtark wie mit blo-

ſsem Waſſer aufquellen. Auch Göttling legte keinen vorzüglichen Werth auf dieſe Angabe, in Vergleich mit der älteren; jedoch wurde es von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* mit angeführt.

M. ſ. Göttling's praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen chemiſch-pharmaceutiſcher Operationen, 2te Sammlung, S. 154.

Bey Gelegenheit der Mittheilung jener genannten Methode giebt Trommsdorff am angeführten Orte, wie auch ſchon früher Hermbſtädt, zu bemerken, daſs, wenn man eine ganz reine Aetzlauge darzuſtellen wünſche, man ſich anſtatt des gemeinen Kalks, der immer Alaunerde und Kieſelerde enthalte, die die Aetzlauge verunreinigen, zu Kalk gebrannten Marmor, Kalkſpath oder Auſterſchalen bedienen müſſe; wenigſtens wenn man die Aetzlauge zum chemiſchen Behufe beſtimmt habe. Von einigen andern Chemikern iſt dieſe zur Darſtellung einer chemiſch reinen Aetzlauge bedingte Vorſchrift hernach aufgenommen und ſelbſt unbedingt zur Darſtellung einer reinen Aetzlauge pharmaceutiſchen Behufs in ihren Werken vorgeſchrieben worden.

M. ſ. Fiſcher's Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis, S. 363; ferner Scherf's *Dispenſatorium lippiacum*, II. S. 123, und van Mons Arzneybuch, S. 73.

Späterhin haben aber wieder andere Chemiker, z. B. Göttling und Dörfurth, ſich, gleich Trommsdorff am oben angeführten Orte, geäuſsert, daſs es mikrologiſch ſey, zur Bereitung einer Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Gebrauche ſich des theuren gebrannten Marmors, Kalkſpaths oder der Auſterſchalen zu bedienen; indem guter, gebrannter, nur nicht zu viel Alaunerde haltiger, gemeiner Kalk dazu hinreichend ſey.

M. ſ. Göttling's praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. w., 2te Sammlung, S. 154, und Dörfurth's neues deutſches Apothekerbuch u. ſ. f., 2ter Theil 2te Abtheilung, S. 1249, Zeile 2 u. f.

Hiermit ſtimmt auch eine neuere Erfahrung von Bucholz überein, zu Folge welcher 2 Unzen einer aus gewöhnlicher Potaſche und gemeinem eiſenthonhaltigen Kalke bereitete, die Hälfte Aetzkali enthaltende Lauge nur 1 Gran Kieſelerde und ½ Gran alaunerdehaltiges Eiſenoxyd bey einer chemiſchen Analyſe lieferten. Gewiſs iſt dieſe mit Aetzkalk im Ueberſchuſs dargeſtellte Lauge zu pharmaceutiſchen Arbeiten ſehr gut anzuwenden.

M. ſ. d. Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker, 1812, S. 156 u. f.

Noch mehr ſprachen für die Anwendbarkeit des gewöhnlichen Kalks und der Potaſche zur Gewinnung einer reinen Aetzkalilauge, die von Döbereiner, 1814, angeſtellten Verſuche über das Verhalten des Kalks zu einer kieſel- und alaunerdehaltigen Aetzlauge, aus welchen hervorging, 1) daſs das Kalk eine gröſsere Verwandtſchaft zur Kieſel- und Alaunerde beſitze als die Aetzkalilauge; 2) daſs das Kalk nicht nur im aufgelöſten, ſondern auch in bloſs fein zertheiltem Zuſtande, Kieſel- und Alaunerde anziehe; 3) daſs die Trennung beider genannten Erden von der Aetzkalilauge vollkommen Statt finde, wenn das Kalk in beträchtlicher Menge zugegen ſey.

M. ſ. Schweigger's Journal, 10. Band, S 113—123.

Das beſte Verfahren, eine gute Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Gebrauche darzuſtellen, ſcheint ſonach noch immer das von Doſſie abſtammende mehr oder weniger modificirte zu ſeyn.

Zur Darſtellung einer chemiſch reinen Aetzlauge hat übrigens Klaproth die erſte genaue Vorſchrift gegeben.

M. ſ. die Beyträge zur chemiſchen Kenntniſs der Mineralkörper, 1ſter B. 1795. Vorbericht X u. ſ. f.

Was die Darſtellung eines reinen Kali im trockenen Zuſtande, das Aetzſalz, anbetrifft, ſo ſcheint ſie

ſchon von Albertus magnus, oder von Bollſtädt im Anfange des 13ten Jahrhunderts gekannt worden zu ſeyn.

M. ſ. d. W. *de Alchimia*, S. 6.

Erſt ſpäterhin lehrte ein gewiſſer Sutorius (Schuſter oder Schuhmacher) genauer, dieſes Mittel darzuſtellen, von welchem es den Namen *Cauterium potentiale Sutorii* erhielt.

Jedoch erſt nachdem Black und Meyer eine beſſere Methode, die Aetzkalilauge zu bereiten, entdeckt, und beſonders nachdem Berthollet 1786, und Lowitz 1796 die Entdeckung gemacht hatten, das Aetzkali im reinen und kryſtalliſirten Zuſtande darzuſtellen, und nachdem mehrere andere über dieſe Arbeit Licht verbreitende Erfahrungen, vorzüglich über die wichtigſten Eigenſchaften des reinen Kali, gemacht worden waren, konnte die Darſtellung des reinen Aetzkali im trockenen Zuſtande erſt allmählig die höchſte Stufe der Vollkommenheit erreichen, auf welcher ſie ſich jetzt befindet.

§. 158.

Beſte Bereitungsart der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen trockenen Aetzkali.

Die beſte Art, ſich zum pharmaceutiſchen Behufe eine reine Kalilauge (Aetzkaliflüſſigkeit, Aetzkalilauge, *Liquor Kalii cauſtici*, *Lixivium Kalii cauſtici*) zu verſchaffen, dürfte wohl nach den bisherigen Erfahrungen folgende ſeyn:

Man löſe in einem reinen blanken eiſernen Keſſel oder Topfe 2 Theile (2 Pfund) gutes unvollkommen kohlenſtoffſaures Kali (gereinigtes Potaſchenkali, *Sal tartari*) in 10 bis 15 Theilen (10 bis 15 Pfund) reinem Brunnenwaſſer oder beſſer Regenwaſſer ſiedend auf, gebe hierauf zu der heiſsen Auflöſung allmählig in mäſsigen Portionen unter fortwährendem Um-

rühren der Maſſe mit einem eiſernen Spatel 3 Theile (3 Pfund) gutes, nicht zu viel Alaunerde haltiges wohl gebranntes Kalk, das man vorher durchs Befeuchten mit etwas Waſſer vollkommen in zerfallenen pulverigen Zuſtand verſetzt hat, laſſe das Gemenge nach vollendetem Eintragen des Kalks noch eine halbe Stunde ſieden, und verdünne es vorher, wenn es zu dickflüſſig ſeyn ſollte, mit noch ſo viel Waſſer als hinreichend, um ihm die Beſchaffenheit eines ſehr dünnen Breyes zu geben. Wenn es die beſtimmte Zeit gekocht hat, ſo vermiſche man einige Drachmen der abfiltrirten völlig klaren Flüſſigkeit mit mäſsig concentrirter Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure bis zum Ueberſchuſs; erfolgt dadurch kein bemerkbares Aufbrauſen durch ſich entwickelnde Kohlenſtoffſäure mehr, ſo iſt die Verwandlung des aufgelöſten kohlenſtoffſauren Kali's in reines, von Kohlenſtoffſäure freyes Kali vollendet; gegentheils aber muſs noch unter fortwährendem Erhitzen allmählig ſo lange gebranntes Kalk hinzu gegeben werden, bis etwas der davon abermahls abfiltrirten völlig klaren Flüſſigkeit mit einer der angeführten Säuren auf gleiche Weiſe behandelt keine Gasblaſen mehr entwickelt. Etwas in Ueberſchuſs zugeſetztes Kalk iſt der Lauge nicht nachtheilig, weil es ſich während des Verdunſtens wieder abſondert. Iſt die Abſonderung der Kohlenſtoffſäure vollendet und auf die angeführte Art dargethan worden, ſo gebe man zur Abſonderung des Flüſſigen vom Kalke den dünnen Kalkbrey auf einen reinen, vorher mit reinem Waſſer getränkten Spitzbeutel von dichter weiſser Leinwand, ſchütte die anfangs trübe durchlaufende Flüſſigkeit ſo lange wieder zurück, bis ſie klar durchläuft, und befördere alsdann das Ablaufen der Flüſſigkeit durch von Zeit zu Zeit bewirktes gelindes Rütteln des Spitzbeutels und ſonſtige bey der Arbeit in die Augen fallende Handgriffe. Erfolgt kein Abtröpfeln mehr, oder iſt ſolches doch nur noch ſo ſehr unbedeutend, und hat die Kalkmaſſe eine ſehr ſteife Conſiſtenz angenommen, ſo gebe man

man ſie in den vorigen Topf oder Keſſel zurück, und ſetze nun allmählig wieder ſo viel Waſſer unter beſtändigem Umrühren hinzu, bis das Gemenge die vorige dünne Beſchaffenheit hat, und bringe es nach viertelſtündigem Sieden wieder auf den vorigen Spitzbeutel zur abermahligen auf die angezeigte Weiſe zu veranſtaltenden Abſonderung der alkaliſchen Flüſſigkeit. Iſt dies abermahls geſchehen, ſo kann man, doch an Orten, wo das Feuermaterial theuer iſt, mit wenigem Vortheil, die Auswaſchung des Rückſtandes noch einmahl auf gleiche Weiſe vornehmen. Die ſämmtlichen erhaltenen Flüſſigkeiten müſſen, ſo bald ſie durchgelaufen, durch ſorgfältiges Aufbewahren in reinen gläſernen oder ſteinernen Flaſchen dem Zutritt der in der Luft befindlichen Kohlenſtoffſäure entzogen, und das Filtriren ſelbſt, um auch dabey ſchon den Zweck der wo möglichen Entfernung der Kohlenſtoffſäure zu erreichen, an einem von letzterer freyen Orte, und nicht im Laboratorium, vorgenommen werden. Iſt die Abſonderung des Aetzkali auf die angezeigte Art vollendet, und durch ruhiges Stehen die Abſonderung von etwas mit durch den Spitzbeutel gelaufenen Kalk bewirkt worden; ſo gieſse man behutſam die klare alkaliſche Flüſſigkeit vom Bodenſatze ab, und in den vorigen, vorher gehörig gereinigten oder in einen kleineren eiſernen oder ſilbernen Keſſel, und rauche ſie zur Beſchleunigung der Arbeit durch lebhaftes Sieden bis zu dem Punkte ab, bey welchem eine in die heiſse Flüſſigkeit getauchte rauhe Feder ſogleich zerfreſſen wird, oder bey welchem die Lauge ſo dicht iſt, daſs ein Ey darauf ſchwimmt, oder verlangte man ſie von einem beſtimmten Gehalte, bis 4 Unzen davon ein Gefäſs, welches 3 Unzen deſtillirtes Waſſer faſſen kann, vollfüllen oder bis zu 1,333 Eigenſchwere, zu beſondern Abſichten auch noch ſtärker ab, gebe hierauf die ſich noch immer trübende alkaliſche Flüſſigkeit in eine hohe walzenförmige wohl zu verſchlieſsende Glasflaſche, laſſe ſie ſo lange darin ſtehen, bis ſich die ſie vorher trübende

fich ausgefchieden habende Materie gehörig abgefondert hat, und fülle nun endlich mit der klaren vom Bodenfatze abzugiefsenden Aetzkaliflüffigkeit mehrere kleinere gläferne, mit eingefchliffenen Glasftöpfeln verfehene Glasflafchen völlig an, und verwahre folche aufs befte zur Abhaltung der Kohlenftofffäure durchs Ueberziehn der verftöpfelten Mündung mit gefchmolzenem Wachfe oder fogenanntem Baumwachfe u. f. f.

Noch zu bemerken ift es übrigens, dafs fich auch, und zwar fehr vortheilhaft, eine gute Aetzkaliflüffigkeit auf die angezeigte Weife unter Anwendung von blofser Potafche darftellen läfst; nur bedarf man dazu wegen der derfelben noch beygemifchten Salze und Erden weit weniger Kalk, ohngefähr auf 1 Theil von jener, $\frac{3}{4}$ Theile von diefem, und die dadurch erhaltene Aetzlauge mufs fo lange und fo oft verdunftet werden, bis fich kein Antheil der beygemengten, vorher in der Potafche aufgelöft gewefenen, Salze mehr ausfcheidet. Zur Winterszeit läfst fich diefe Abfcheidung bey ftarker Kälte oft fehr bequem veranftalten.

Dafs eine auf diefe Weife dargeftellte Aetzkaliflüffigkeit fehr rein feyn könne, ift oben §. 157. als eine Erfahrung von Bucholz angeführt worden; nur mufs dabey auch etwas Kalk in Ueberfchufs zugefetzt werden. Auf diefelbe angeführte Weife läfst fich aus dem zu Kalk gebrannten carrarifchen Marmor, oder reinem Kalkfpath und aus dem durchs Verbrennen des gereinigten Weinfteins (faures weinfteinfaures Kali) und Auslaugen der Kohle mit deftillirtem Waffer erhaltenen reinen Weinfteinkali eine chemifch reine Aetzkaliflüffigkeit darftellen, nur dafs man hierbey wo möglich noch genauer und reinlicher verfahren mufs.

Das gefchmolzene trockne Aetzkali (Kaliätzftein, alkalifcher Höllenftein, Aetzftein der Chirurgen, *Kali fufum*, *Lapis cauftícus kalinus*, *Lapis infernalis alcalinus*, *Lapis caufticus chirurgorum*) wird

am beſten folgender Maaſsen gewonnen: Man nehme eine beliebige Menge reine Aetzkaliflüſſigkeit, dicke ſie in einem geräumigen, fein ſilbernen, oder, in deſſen Ermangelung, in einem blanken eiſernen Schmelztiegel, Schaffen oder Pfännchen, allmählig bey mäſsiger, immer etwas mehr zu verſtärkender, durch Kohlen bewirkter Hitze ein, bis ſie anfängt dicklich zu fließen und zu ſchäumen; hierauf verſtärke man allmählig das Feuer noch mehr bis zum Rothglühen des Tiegels oder Schaffens und des Aetzkali, und erhalte das Ganze bey dieſer Temperatur ſo lange, bis letzteres gleich Wachs ruhig im rothglühenden Zuſtande flieſst. Jetzt gieſse man die glühend flieſsende Maſſe behutſam in eine etwas erwärmte und mit Oel ſchwach ausgeſtrichene Höllenſteinform (Form zum geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyde) aus, und wiederhole dieſes Ausgieſsen nach jedesmahligem Erkalten und Fortnehmen der vorher ausgegoſſenen Maſſe aus der Form ſo oft, bis die ganze Maſſe in dünne Stängelchen verwandelt worden iſt. Hat man die alkaliſche Maſſe in einem eiſernen Geſchirr geſchmolzen, ſo iſt es um ſo mehr nöthig, ſolche behutſam auszugieſsen, damit ſie nicht mit dem beym Schmelzen ſich gebildet habenden Eiſenoxyde, das ſich in der flieſsenden Maſſe zu Boden ſenkt, bey unbehutſamem, mit Schütteln begleitetem, Ausgieſsen verunreinigt werde. Das ausgegoſſene, in Stängelchen formirte, Aetzkali muſs ſchnell, noch heiſs, in ein trocknes, etwas erwärmtes, kleines gläſernes, mit gut paſſendem Glasſtöpſel verſehenes, Fläſchchen aufs beſte gegen den Zutritt der Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

§. 159.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen Aetzkali.

Der Vorgang bey der Bildung der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen Aetzkali iſt folgender: Wenn das in Waſſer aufgelöſte kohlenſtoffſäurehaltige Kali mit dem, ſeines Waſſers und ſeiner Kohlenſtoffſäure, welche es im Zuſtande der Natur enthielt, durch hinreichendes Glühen beraubten Kalke, der gemeinhin gebranntes Kalk genannt wird, in hinreichender Menge und auf die angezeigte Weiſe in Berührung geſetzt wird; ſo entzieht das Kalk dem Kali ſeine Kohlenſtoffſäure wegen gröſserer Verwandtſchaft, und führt es dadurch in den Zuſtand des reinen Kali, als welches es ätzende Eigenſchaften hat; das Kalk aber geht durch die Aufnahme der Kohlenſtoffſäure in den Zuſtand des kohlenſtoffſauren Kalks über, der in Waſſer unauflöslich iſt, folglich auch in der Flüſſigkeit zu Boden ſinkt; dagegen das Aetzkali wegen ſeiner groſsen Auflöslichkeit in dem Waſſer aufgelöſt bleibt, und daher durch wiederholtes Auswaſchen mit Waſſer auf die angezeigte Art von jenem getrennt werden kann. Nur dann, wenn etwas gebranntes Kalk in Ueberſchuſs zugegen iſt, ſo nimmt die Aetzkaliflüſſigkeit auch davon etwas auf, welcher Antheil Kalk aber ſehr gering iſt, und ſich auch beym Verdunſten der Lauge, theils wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit an ſich, theils wegen der durch die Anziehung von Kohlenſtoffſäure aus der Luft erlangten Unauflöslichkeit, wieder ausſondert.

Beym Verdunſten der verdünnten Aetzkaliflüſſigkeiten ziehen dieſe wieder einen Antheil Kohlenſtoffſäure, wegen der ſtarken Verwandtſchaft des darin befindlichen reinen Kali's gegen letztere, aus der ſie umgebenden Luft an. Jener eingeſogen werdende Antheil ſteigt um ſo mehr, je mehr 1) die umgebende Luft Kohlenſtoffſäure enthält, 2) je länger die Lauge damit

in Berührung bleibt, und 3) je gröſser die Oberfläche der verdunſtenden Flüſſigkeit iſt; daher das Verdunſten der Aetzkaliflüſſigkeit 1) möglichſt lebhaft, 2) an einem möglichſt von Kohlenſtofffäure freyen Orte, und 3) in nicht zu weiten Gefäſsen vorgenommen werden muſs. Daſs die letzten Antheile der in der Aetzkaliflüſſigkeit befindlichen Kohlenſtofffäure nur durch einen verhältniſsmäſsig groſsen Zuſatz von gebranntem Kalke und vielleicht im ſtrengſten Sinne nie vollkommen geſchieden werden können, hängt wahrſcheinlich von dem Umſtande ab, auf welchen Berthollet aufmerkſam machte, daſs das ſeiner Kohlenſtofffäure durch das Kalk gröſstentheils beraubte Kali auf den kleinen Antheil noch damit vereinigter Kohlenſtofffäure mit ſteigender um ſo gröſserer Kraft ſeine Anziehung äuſsert, ſo daſs nun immer mehr Kalk zur Schwächung dieſer Verwandtſchaſt erforderlich wird; und daſs ſelbſt gröſsere Mengen von reinem Kali dem damit gekochten kohlenſtofffauren Kalke einen, wenn ſchon wegen der weit geringern Verwandtſchaft zum Kali verhältniſsmäſsig ſehr geringen, Antheil von Kohlenſtofffäure entziehen können. Bey Anwendung der gewöhnlichen Potaſche zur Aetzkaliflüſſigkeit wird die Abſcheidung wenigſtens des gröſsten Theils der dabey befindlichen mit in die Flüſſigkeit aufgenommen werdenden Salze, als des ſalzſauren und ſchwefelſauren Kali's, dadurch möglich, daſs das reine Kali auflöslicher iſt, als beide Salze, und folglich dieſe ſich ſchon beym Verdunſten der Aetzkaliflüſſigkeit gröſstentheils niederſchlagen, wenn das Kali noch aufgelöſt bleibt. Daſs die mit etwas alaunerdehaltigem und oft auch kieſelerdehaltigem Kalke bereitete Aetzkaliflüſſigkeit, beſonders beym Zuſatz von Kalk in Ueberſchuſs, bis auf einen geringen Antheil davon gereinigt dargeſtellt werden kann, iſt ſehr wahrſcheinlich der ſich bey dem Uebermaaſs vom Kalke zeigenden eigenen Verwandtſchaft jener Erden zum Kalke zuzuſchreiben, die ſich wahrſcheinlich nur

dann vorzüglich äuſsern kann, wenn das Kali, wie bey der Bereitung der Aetzkaliflüſſigkeit, ſehr durch Waſſer verdünnt iſt, da gegentheils, wenn das Aetzkali im concentrirten Zuſtande mit den Verbindungen von Kalk, Alaunerde und Kieſelerde in Berührung geſetzt wird, ſolche getrennt werden, wie dieſes die Aufſchlieſsung durch Kali bey der Analyſe vieler, aus Alaunerde, Kieſelerde und Kalk zuſammengeſetzter Mineralien beweiſet.

Die angeführte Prüfungsart der Aetzkaliflüſſigkeit durch Säuren auf völlige Entfernung der Kohlenſtoffſäure, und dem davon abhängenden vollkommen ätzenden Zuſtande, hängt von der Eigenſchaft gedachter Säuren ab, ſich mit dem Kali zu verbinden, und die vorhin damit verbundene Kohlenſtoffſäure auszuſcheiden, die bey ihrem ſchnellen gasförmigen Entweichen in der Flüſſigkeit ein Aufwallen und Geräuſch bewirkt, welches bey ihrer völligen Abweſenheit nicht Statt hat, und dadurch die vollendete Herbeyführung des ätzenden reinen Zuſtandes des in der Flüſſigkeit befindlichen Kali anzeigt; in welchem Falle eine bloſse Erhitzung beym Vermiſchen der Lauge mit der Säure entſteht. Damit die Prüfung richtig geſchehe, hat man jedoch darauf zu ſehen, daſs von der Säure in Ueberſchuſs zugeſetzt werde, weil gegentheils leicht ein beym Kali noch zugegen ſeyender kleiner Antheil von Kohlenſtoffſäure dadurch ſich der Beobachtung entziehen könnte, daſs er an das noch mit der zugeſetzten Säure unvereinigte Kali trete, welches der Fall bey Ueberſchuſs von zugeſetzter Säure nicht ſeyn kann. Was die Anwendung eines Spitzbeutels aus Leinwand zur Abſonderung der Aetzkaliflüſſigkeit vom Kalkbreye betrifft, ſo muſs ſolcher deshalb von Leinwand ſeyn, weil ein ſolcher von Subſtanzen thieriſcher Abkunft, dergleichen Wolle und Seide ſind, gemacht, von der Kaliflüſſigkeit würde zerfreſſen und aufgelöſt werden. Aus gleicher Urſache müſſen auch Gefäſse von irdenem Zeuge, Zinn und Kupfer bey

der Bereitung der Aetzkalilauge vermieden und nur eiſerne oder ſilberne dazu angewendet werden, weil ſich das flüſſige Kali auf jene Stoffe mehr oder weniger auflöſend wirkend zeigt. Das Zerfallenlaſſen des gebrannten Kalks durch etwas Waſſer vor der Anwendung zur Darſtellung der Aetzkaliflüſſigkeit iſt vorzüglich deshalb vorzunehmen, weil 1) das Kalk zertheilter dadurch wird, 2) man dadurch das zu groſse Erhitzen beym Eintragen deſſelben in die Flüſſigkeit vermeidet, und endlich 3) auch genauer überzeugt wird, als wenn man ihn pülvert, ob das Kalk ſämmtlich gehörig durchbrannt iſt. Denn das bey gehörigem Befeuchten nicht zerfallende Kalk iſt es nicht, oder doch nicht von einer gehörigen, zu genanntem Zwecke erforderlichen, Beſchaffenheit.

Bey der Darſtellung des geſchmolzenen Aetzkali aus der Aetzkaliflüſſigkeit iſt der Vorgang ſehr einfach, wie folgt: Durch das Erhitzen wird das Waſſer von dem darin befindlichen Kali entfernt; da aber die Verwandtſchaft des Kali zum Waſſer in gleichem Verhältniſſe ſteigt, als es durchs Verdunſten verringert wird, ſo iſt es nöthig, eine in gleichem Grade allmählig ſteigende Erhitzung der Flüſſigkeit anzuwenden; iſt die Verdunſtung ſo weit fortgeſchritten, daſs etwas der Kalimaſſe beym Erkalten erhärtet, ſo iſt dennoch eine groſse Menge Waſſer noch damit verbunden, und es wird zur noch zu bewirkenden Entfernung des gröſsten Theils derſelben eine Verſtärkung der Hitze bis zum Rothglühen nöthig; und doch iſt das dadurch entſtandene geſchmolzene Aetzkali noch nicht als völlig von Waſſer frey anzuſehen; denn es enthält nach Davy noch 15,1 p. C. Waſſer.

Wird das Eindicken und Schmelzen in Gefäſsen von reinem Silber vorgenommen, ſo iſt das entſtandene Aetzkali auch rein und löſet ſich auch wieder in deſtillirtem Waſſer ohne Rückſtand auf; iſt es aber in einem eiſernen Schaffen oder Tiegel unternommen worden, ſo

enthält es immer mehr oder weniger Eiſenoxyd, welches beym Schmelzen des Aetzkali dadurch entſteht, daſs ein Theil des beym Kali befindlichen Waſſers durch das rothglühende Eiſen zerlegt wird, indem deſſen Sauerſtoff von einem Antheile Eiſen angezogen ſich zum Eiſenoxyde vereinigt, und der Waſſerſtoff gasförmig entweicht; daher man durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen des geſchmolzenen Aetzkali den gröſsten Theil wenigſtens noch abzuſondern ſuchen muſs. Geſchieht das Verdunſten und Schmelzen in irdenen Gefäſsen, ſo nimmt das Aetzkali Kieſelerde und Alaunerde davon auf. Während des Schmelzens zieht das Kali noch aus der umgebenden Luft etwas Kohlenſtoffſäure an, daher man ſolches durch Auflegen eines Deckels auf das Gefäſs, worin es ſchmilzt, möglichſt zu verhindern ſuchen muſs.

§. 160.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Aetzkali im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Das reine Kali oder Aetzkali zeichnet ſich im trocknen geſchmolzenen Zuſtande durch folgende Eigenſchaften aus: Es iſt weiſs und nach der Dauer des Schmelzens und der etwa dabey beygemengten fremdartigen Stoffe bald ins Bläuliche, bald ins Grünliche oder ins Röthliche ziehend, und undurchſichtig. Befeuchtet hat es einen ſtarken urinöſen Geruch und einen ſehr heftigen ſcharfen Geſchmack. Es iſt in ſo hohem Grade ätzend, daſs es in befeuchtetem Zuſtande die Fleiſchſubſtanz thieriſcher Körper und anderer Stoffe zerſtört und auflöſt, und daher auch beym Berühren der Zunge die Oberhaut ſogleich zerſtört. Seine Auflöslichkeit und Verwandtſchaft zum Waſſer iſt ſo groſs, daſs es die Feuchtigkeit der Luft ſchnell anzieht und damit zu einer Flüſſigkeit zerflieſst, welche ohngefähr nur die Hälfte Waſſer enthält. Die dabey ſich bildende Auflöſung iſt im reinen Zuſtande des Kali farbenlos, oder

doch nur sehr schwach gefärbt. Durch gehöriges Verdunsten und starkes Erkalten läſst ſich das Kali daraus in durchſichtigen vierſeitigen Säulen mit vierſeitigen ſpitzigen Pyramiden zugeſpitzt oder in vierſeitigen Tafeln oder Octaëdern darſtellen, in welchem Zuſtande es in der Hitze leicht ſchmilzt, dabey ſein Kryſtallwaſſer verliert, endlich bey ſtärkerer Hitze in glühenden Fluſs übergeht, und erkaltet eine weiſse ins Grünliche fallende undurchſichtige Maſſe wie vorhin bildet. An der Luft zieht es allmählig nebſt einem Antheil Waſſer auch Kohlenſtoffſäure wieder an und geht dadurch allmählig in den Zuſtand des unvollkommen kohlenſtoffſauren Kali's über. Im Alkohol iſt es faſt auflöslich, wie im Waſſer, und bildet damit eine Auflöſung von mehr oder weniger geſättigt rothbrauner Farbe. Mit den Säuren bildet es eine Reihe eigenthümlicher Salze, die ſich durch ihre Eigenſchaften leicht von den Salzen unterſcheiden laſſen, welche die andern Alkalien mit den Säuren bilden. 1 Theil des kryſtalliſirten Aetzkali mit 4 Theilen trocknem Schnee innigſt gemengt, bringt einen hohen Kältegrad hervor; da im Gegentheil beym Auflöſen des geſchmolzenen in Waſſer etwas Wärme entwickelt wird.

Durch den Einfluſs der galvaniſchen Elektricität und durch ſchickliches Glühen mit Eiſen und Kohle läſst ſich daraus ein eigener metalliſcher, ſich leicht oxydirender und auf dem Waſſer ſchwimmender, ſich dabey von ſelbſt entzündender, unter dem Namen Kalium (Kalimetall) bekannter, merkwürdiger Stoff darſtellen, der ſich im waſſerleeren Kali mit Sauerſtoff verbunden, nach Davy in dem Verhältniſſe = 62,5 : 37,5, vereinigt befindet.

Die Aetzkaliflüſſigkeit wird, wenn man ſie auf die oben §. 158. beſchriebene Art dargeſtellt hat, entweder eine gelbliche oder bräunliche Beſchaffenheit beſitzen, je nachdem dabey reinlich verfahren wurde, oder ihr der Spitzbeutel dabey etwas Extractivſtoff oder ſonſt

noch Färbendes mittheilte, und auch andere zufällig damit in Berührung kommende färbende Stoffe dabey einwirken konnten.

Uebrigens hat das reine Kali mit den übrigen reinen Alkalien noch folgende Eigenſchaften gemein:

1) Im flüſſigen Zuſtande als Aetzkaliflüſſigkeit bildet es mit fetten Oelen und Harzen im erhitzten Zuſtande ſehr leicht Seifen, nur ſind ſie von weicherer Beſchaffenheit.

2) Löſet es ſowohl im flüſſigen als im trockenen Zuſtande beym Schmelzen den Schwefel leicht auf und bildet damit Schwefelkali.

3) Wird die Kieſelerde, Alaunerde und Süſserde auf naſſem und trockenem Wege ſehr leicht davon aufgelöſt.

4) Zerfriſst es im aufgelöſten unzerlegten Zuſtande als Aetzkaliflüſſigkeit alle thieriſchen Stoffe, beſonders Federn, verhärteten Eyweiſsſtoff, Muskeln, Sehnen und dergleichen ſehr ſchnell und löſt ſie auf.

5) Färbt es die Violentinctur und Malventinctur grün, die mit Curcuma- und Fernambuktinctur gefärbten Papiere braun und violett, und die Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers ſtellt es wieder blau her.

§. 161.

Prüfung des Aetzkali im trockenen und flüſſigen Zuſtande auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des Aetzkali im trockenen und naſſen Zuſtande dürften wohl nur folgende ſeyn: 1) die durch Kieſelerde, Alaunerde, Kalk und Eiſenoxyd, wenn das Kalk oder das Potaſchenkali dergleichen enthielte, oder das Kali in einem irdenen oder eiſernen Schmelztiegel oder einem andern Gefäſse be-

handelt worden ist; 2) die durch einen zu grofsen Antheil fremder Salze, befonders des fchwefelfauren und falzfauren Kali, wenn das zum Aetzkali angewendete Potafchenkali nicht gehörig von fremden Salzen gereinigt worden war, oder bey Anwendung der Potafche die Salze nicht gehörig abgefchieden worden find; 3) die durch eine zu grofse Menge Kohlenftofffäure, wenn folche vom Kali entweder nicht gehörig abgefchieden worden war, oder durch daffelbe wieder angezogen wurde, oder auch, wenn vielleicht felbft gefchmolzenes gereinigtes Potafchenkali anftatt des Aetzkali aufbewahrt wird; 4) die durch Schwefel, wenn das Kalk fchwefelfaures Kalk enthielt, welches durch die Behandlung im Brennofen entweder ganz oder zum Theil im Zuftande des Schwefelkalks überging, und in Berührung mit dem Aetzkali feinen Schwefel an daffelbe abtrat.

Die erfte Verunreinigung, die durch Kiefelerde, Alaunerde und Eifenoxyd in grofsen Mengen, wird fich folgender Maafsen darthun laffen: Man überfättige einen Antheil trocknes oder flüffiges Aetzkali mit reiner Salzfäure, rauche die dadurch entftehende Auflöfung zur ftaubigen Trockne ab, übergiefse das Pulver mit 10 bis 12 Mahl fo viel, als es beträgt, deftillirtem Waffer; der unauflöslich zurückbleibende, im trocknen Zuftande weifse pulverige, rauh anzufühlende Rückftand ift Kiefelerde; die davon abfiltrirte Flüffigkeit verfetze man mit Aetzammonium in Ueberfchufs, erfolgt dadurch ein flockiger, fehr aufgequollener weifser Niederfchlag, fo ift folcher gröfstentheils Alaunerde; und ift er eben fo befchaffen, aber bräunlich gefärbt, fo ift er mit Eifenoxyd vermifcht. Zu der von diefem Niederfchlage abfiltrirten Flüffigkeit fetze man hierauf etwas einer Auflöfung von unvollkommen kohlenftofffaurem Kali (*Ol. tartari p. deliquium*); erfolgt hierdurch ein weifser Niederfchlag, fo ift folcher für kohlenftofffaures Kalk zu halten, befonders wenn er fich durch

einſtündiges ſtarkes Rothglühen in ätzenden Zuſtand verſetzen läſst. Aus der reſpectiven Menge der ausgeſchiedenen Stoffe wird ſich ſchlieſsen laſſen, in wie fern ihre Beymiſchung dem Aetzkali in ſeinen Wirkungen nachtheilig werden kann.

Die zweyte Verunreinigung, die durch zu viele fremde Salze, wird ſich leicht folgender Maaſsen entdecken laſſen: Iſt es ein trocknes Aetzkali, ſo ſtelle man etwas davon in einem porcellanenen Schälchen an einen feuchten Ort zum Zerflieſsen hin; hat es ſeine Form gänzlich durch Anziehung von Waſſer verloren, ohne daſs das Ganze zu einer gleichförmigen Flüſſigkeit zerfloſſen iſt, ſondern vielmehr eine ſalzige brockliche Maſſe in der alkaliſchen Maſſe zurückbleibt; ſo iſt die Beymiſchung fremder Salze dargethan. Die Menge des nicht zerflieſslichen Rückſtandes wird jetzt die Gröſse der Verunreinigung und die genaue Unterſuchung der Eigenſchaften deſſelben, beſonders durch die Kryſtalliſation, die Natur der beygemengten Salze darthun. Auch ſchon dadurch, daſs man etwas jenes ſalzigen Rückſtandes in deſtillirtem Waſſer auflöſt, das anhängende Kali mit etwas Salpeterſäure neutraliſirt, und zu der einen Hälfte der Flüſſigkeit etwas einer Auflöſung von ſchwefelſaurem oder ſalpeterſaurem Silber und zu der andern Hälfte etwas einer Auflöſung von ſalzſaurem Baryt ſetzt, wird man durch entſtehende weiſse Niederſchläge im erſten Falle auf die Gegenwart von ſalzſaurem Kali, und im zweyten Falle auf die von ſchwefelſaurem Kali ſchlieſsen können.

Befindet ſich das zu prüfende Aetzkali im flüſſigen Zuſtande, ſo verdunſte man etwas davon vorher, und verfahre übrigens, wie angeführt.

Die dritte Verunreinigung, die durch eine zu groſse Menge Kohlenſtoffſäure, wird man vermittelſt Vermiſchens eines ſolchen Kali's ſowohl im trocknen als flüſſigen Zuſtande mit mäſsig concentrirter Salzſäure durch das ſich dabey zeigende mehr oder weniger ſtarke

Aufbraufen entdecken können. Jedoch darf man ein geringes Aufbraufen nie als einen Fehler des reinen zum pharmaceutifchen Gebrauch beftimmten Aetzkali anfehen, weil während der Darftellung, es fey im flüffigen oder trocknen Zuftande, felbft bey aller Behutfamkeit, wieder ein Antheil Kohlenftofffäure davon angezogen wird; nur darf diefer nicht fo grofs feyn, dafs die wefentlichen Eigenfchaften des Aetzkali dadurch verloren gehen.

Die vierte Verunreinigung, die durch Schwefel, läfst fich theils durch den fchwefelwafferftoffhaltigen Geruch, welcher fich beym Zufatz von Salzfäure oder Schwefelfäure zu demfelben im aufgelöften Zuftande entwickelt, theils durch das Schwarz- oder Braunwerden der in das aufgelöfte Aetzkali eingetauchten Metallbleche, befonders von Silber und Zinn, beftimmt darthun, noch beftimmter aber, wenn fich viel Schwefel dabey befindet, durch den Schwefelniederfchlag vermittelft Säuren erweifen laffen.

Obwohl nun ein kleiner Hinterhalt von allen diefen angeführten Stoffen bey einem Aetzkali oder einer Aetzkaliflüffigkeit, die zum pharmaceutifchen Gebrauch beftimmt ift, keinen grofsen Nachtheil bewirken kann, und daher für keinen grofsen Fehler derfelben zu erklären ift, fo darf doch bey einem zum chemifchen Behufe beftimmten Aetzkali nichts von allen jenen Beymifchungen zugegen feyn; höchftens darf es einen kleinen Hinterhalt von Salzfäure enthalten; denn von diefem es ganz rein darzuftellen, gehört faft unter die Unmöglichkeiten.

b) Vom Natron im flüssigen und festen Zustande.

(Aetznatron. Sode. Mineralisches Laugensalz. Mineralalkali. *Natrum. Natrum causticum. Soda. Alkali minerale.*)

§. 162.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Natron, unter dem Namen natürliches Alkali, unterschied zwar schon Hierne, der Schwede, 1712 von gewöhnlichem Pflanzenlaugensalze; auch Duhamel erkannte 1736 diese besondere Substanz als einen Bestandtheil des Seesalzes (salzsaures Natron), und Markgraf setzte endlich 1758 die Eigenthümlichkeit des unter dem Namen mineralisches Alkali damahls bekannten Natrons völlig außer Zweifel, und wies es als einen Bestandtheil des Kochsalzes (salzsaures Natron) und des Glaubersalzes (schwefelsaures Natron) nach; allein bis dahin kannte man es bloss mit Kohlenstoffsäure verbunden; es in reinem ätzenden Zustande darzustellen, wurde erst späterhin bekannt, und wahrscheinlich erst da versucht, als Meyer, Black und Dossie die richtigern Methoden, das Kali ätzend darzustellen, bekannt gemacht hatten, und als man durch die Aehnlichkeit seiner Beschaffenheiten und Eigenschaften mit dem Kali darauf geleitet worden war; jedoch läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, wer es zuerst ätzend oder rein dargestellt habe: nur so viel scheint ausgemacht zu seyn, dass man seiner zuerst in den siebziger Jahren des 18ten Jahrhunderts gedenkt. Sehr wahrscheinlich machte man zwar schon weit früher eine ätzende Lauge des Natrons aus der Soda, indem man in Frankreich und Spanien die Asche der am Meeresstrande wachsenden Kräuter (Soda, Salsola, Salicornia, Atriplex - Arten, so wie mehrere Fu-

cus - Arten und andere Pflanzen mehr) dazu, wie die Asche anderer Kräuter, oder die Potasche, mit Kalk behandelte, ohne jedoch das Produkt der Arbeit bestimmen zu können.

M. s. hierüber *Acta et tentamina chemica.* Holmiae, 1712. Cap. X. et XIV.; ferner die chemischen Abhandlungen der K. Akademie zu Paris 1751, und d. neue chemische Archiv B. VII. 41., und Markgraf's chymische Schriften B. I. S. 144—166.

§. 163.

Beste Bereitungsart des Aetznatrons im flüssigen und festen Zustande.

Die beste Bereitungsart des Aetznatrons im flüssigen (Aetznatronflüssigkeit, *Liquor natri caustici*) und festen geschmolzenen Zustande (geschmolzenes Aetznatron, *Natrum causticum fusum*) ist genau dieselbe, durch welche das ätzende Kali dargestellt wird, und welche sich §. 158. beschrieben befindet; nur daſs man bey der Darstellung der Aetznatronflüssigkeit gleiche Theile krystallisirtes kohlenstoffsaures Natron und gut gebranntes Kalk mit einander in Berührung setzt.

§. 164.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetznatrons.

Bey der Bereitung des Aetznatrons aus dem kohlenstoffsauren Natron vermittelst des Kalks, finden dieselben Umstände Statt, und sind die nämlichen den Erfolg bestimmenden Ursachen thätig, wie bey der Darstellung des Aetzkali aus dem kohlenstoffsauren Kali, welche §. 159. angeführt worden sind.

§. 165.

Beschreibung der Eigenschaften des Aetznatrons.

Das reine Natron oder Aetznatron verhält sich in seinen Eigenschaften beynahe genau wie das Aetzkali, dessen Eigenschaften §. 160. angeführt worden sind, und unterscheidet sich von demselben nur durch sein Vermögen, sich mit den Säuren zu Salzen von anderer Beschaffenheit vereinigen zu können, von denen einige die Eigenschaft haben, an trockner und warmer Luft zu einem weissen Pulver zu zerfallen; und dadurch, dass es mit den fetten Oelen Seifen von festerer Consistenz bildet. Nach Davy ist das reine wasserleere Natron in 100 Theilen aus 61, 78 Natronium (Natronmetall) und 38, 25 Sauerstoff zusammengesetzt.

§. 166.

Prüfung des Aetznatrons im trocknen und flüssigen Zustande.

In Bezug auf mögliche Verunreinigungen des Aetznatrons, und Prüfung auf diese gilt alles dasjenige, was §. 161. über diesen Gegenstand vom Aetzkali ist gesagt worden.

c) Vom Kalk
im festen und flüssigen Zustande.

(Aetzkalk. Gebranntes Kalk. Gebrannter Kalkstein. Kalkalkali. Reines Kalk. Lebendiges Kalk. Lederkalk. *Calcareum causticum. Calx usta. Calcaria. Lapis calcareus ustus. Calx pura. Calx viva* u. s. f.)

§. 167.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Eine sehr bekannte Sache ist es, dass man schon seit Jahrtausenden die Kunst verstand, aus dem gemeinen Kalkstein durchs Erhitzen in eigenen Brenn- oder

Kalköfen das ätzende oder gebrannte Kalk darzustellen, das schon die alten Aegypter, Hebräer, Assyrier, Griechen, Römer und andere Nationen der Vorwelt zur Aufführung ihrer Gebäude von Stein anwendeten, wie dieses die heiligen Bücher der Juden und mehrere Schriftsteller der Griechen und Römer anführen. Viele seiner Eigenschaften wurden jedoch in neuern Zeiten, besonders im 18ten Jahrhundert entdeckt, und Black verdanken wir erst seit 1755 die Kenntniss der wahren Beschaffenheit seiner Entstehung und Natur.

M. s. dessen neue Versuche und Bemerkungen aus der Arzneykunde und übrigen Gelehrsamkeit, einer Gesellschaft zu Edinburg vorgelesen. Aus dem Englischen übersetzt. Altenburg, 1757, B. 2. S. 172—205., und das Original davon: *Essays and Observations Physical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh*, 1756. B. II.

§. 168.

Beste Bereitungsart des Aetzkalks im trocknen und flüssigen Zustande.

Das reine Kalk oder das Aetzkalk (*Calcareum purum* s. *causticum*) wird im Grossen auf eigenen Brenn- oder Kalköfen durch hinreichend starkes Calciniren oder Brennen des rohen Kalksteins (natürliches unreines kohlenstoffsaures Kalk) gewonnen. Ein solches Aetzkalk ist zu manchen pharmaceutisch-chemischen Zwecken vollkommen hinreichend, vorzüglich dann, wenn es nicht zu viel Alaunerde oder Kieselerde und Eisenoxyd in seiner Mischung enthält, welche Beymischungen auf die §. 161. angegebene Art zu entdecken sind. Zu einigen pharmaceutisch-chemischen Arbeiten aber ist doch ein von jenen Stoffen ganz reines eigen dazu bereitetes Aetzkalk nöthig. Ein solches wird folgender Maassen erhalten: Man zerstücke reinen weissen carrarischen Marmor (eine Art dichtes, höchst klein krystallinisches, völlig reines kohlenstoffsaures Kalk), oder reinen weissen Kalkspath (eine Art gross und deut-

lich kryſtalliſirtes, völlig reines kohlenſtoffſaures Kalk), oder, in Ermangelung beider, weiſse, von Eiſenflecken freye, wohl ausgewaſchene Kreide (eine im natürlichen Zuſtande aus feinen, leicht zuſammengebackenen pulverigen, nicht kryſtalliniſchen Theilchen von kohlenſtoffſaurem Kalk, und einem ſehr kleinen Hinterhalte von Alaunerde, Eiſenoxyd und Kochſalz beſtehende Maſſe), oder auch von Schmutz und Schleim gehörig gereinigte Auſterſchalen, zu Bruchſtücken vcn der Gröſse der Haſelnüſſe, fülle damit nach Nothdurft einen gröſsern oder kleinern ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel ſo an, daſs die Kalkmaſſe den aufzulegenden Deckel von einem Ziegelſtück nicht berühre; hierauf ſetze man ihn auf ein Ziegelſtück in einem gut ziehenden Windofen, umgebe ihn vollkommen mit guten Holzkohlen, und bringe dieſe durch einige glühende Kohlen mit ſolcher Behutſamkeit zum Glühen, daſs der Tiegel nur ſehr langſam erwärme, weil er ohne dieſe Vorſicht leicht mehr oder weniger reiſst. Iſt er ſo nun gehörig durchwärmt, ſo verſtärke man das Feuer bis zum ſtarken Rothglühen, oder ſchwachen Weiſsglühen des Tiegels und Inhalts, und erhalte es bey dieſem Grade nach Maaſsgabe der Gröſse des Tiegels und des Inhalts 1, 2, 3 Stunden, nach der Menge des behandelten Kalks. Hat die Erhitzung ſo lange gedauert, ſo entferne man den Deckel behutſam, damit keine Aſche oder Kohlen in den Tiegel fallen, und nehme aus der Mitte der im Tiegel befindlichen Kalkmaſſe einige Bruchſtücke heraus; zeichnen ſich dieſe nicht nur durch eine bedeutend lockerere und zerreiblichere Beſchaffenheit als vorher aus, ſondern erhitzen ſie ſich auch nach vollkommenem Erkalten mit übergoſſenem Waſſer lebhaft, und zerfallen ſie zu einem weiſsen Pulver, oder mit mehr Waſſer zu einem Kalkbrey oder einer Kalkmilch, die mit hinzugegebener Salzſäure nicht mehr aufbrauſen, ſo kann die Arbeit als vollendet angeſehen werden; gegentheils aber muſs das Glühen nach Maaſsgabe der vorgefunde-

nen Beſchaffenheit noch eine Zeit lang und etwas lebhafter fortgeſetzt werden, bis der Inhalt des Tiegels die beſchriebene Beſchaffenheit hat. Iſt die Verwandlung der geglüheten Maſſe in Aetzkalk vollkommen geſchehen, ſo laſſe man ſie ſo weit abkühlen, bis ſie ſich handhaben läſst, und gebe ſie hierauf noch etwas warm in ſaubere trockne, etwas erwärmte, gegen den Zutritt der Kohlenſtoffſäure und Feuchtigkeit aus der Luft wohl zu verſchlieſsende Gefäſse. Sollte ſich etwas Kalk, wo es in Berührung mit dem Tiegel geſtanden, mit der Tiegelmaſſe vereinigt haben, ſo ſondere man dieſe unreine Kalkmaſſe ſorgfältig von dem übrigen ab. Von 10 Theilen in Arbeit genommenem Kalkmaterial wird man faſt 6 Theile Aetzkalk erhalten.

Wenn die Menge der in reines Aetzkalk zu verwandelnden Stoffe zu groſs wäre, als daſs man ſie mit Vortheil in einem eigenen Schmelz- oder Windofen behandeln könnte; ſo kann man ſie auch, in 1 oder mehrere Schmelztiegel vertheilt, beym Brennen des Kalks in einem Kalkofen an einen Ort deſſelben ſtellen laſſen, wo ſie dem zur Umwandlung in Aetzkalk erforderlichen Hitzgrade ausgeſetzt ſind.

Zu bemerken iſt noch, daſs man wohl thut, das Erhitzen der Kalkmaſſe anfangs, wenn der Tiegel auch bereits gehörig durchhitzt iſt, nicht zu ſchnell zu ſteigern, weil ſonſt das kohlenſtoffſaure Kalk leicht in eine Art zuſammengeſinterten Zuſtand übergeht; in welchem Zuſtande es alsdann ein weit ſtärkeres und anhaltenderes Erhitzen zu ſeiner Verwandlung in Aetzkalk nöthig macht, als es der Fall auſserdem ſeyn würde.

Uebergieſst man 1 Theil eines ſolchen Aetzkalks mit 500 Theilen reinem Waſſer in einem ſaubern ſteinernen Gefäſse unter etwas Bewegen mit einem eiſernen Spatel, ſo wird das Kalk zu einem weiſsen Pulver zerfallen, ſich in der Flüſſigkeit fein zertheilen, und gröſstentheils im Waſſer aufgelöſt werden. Die Kalkauflöſung wird nun entweder durch im ruhigen Zuſtande er-

folgendes Abſetzen, oder durchs Filtriren durch ſauberes Fliefspapier vom unaufgelöſten Antheil Kalk geſchieden, ſo daſs ſie waſſerklar erſcheint. In dieſem Zuſtande heiſst ſie Kalkwaſſer (*Aqua calcarea, Aqua calcis, Aqua calcis vivae*). Man muſs dieſes ſchnell und gut gegen den Zutritt der Kohlenſtoffſäure der atmoſphäriſchen Luft in wohl zu verſchlieſsenden gläſernen oder ſteinernen Gefäſsen aufbewahren.

§. 169.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetzkalks im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Wenn der, Waſſer, Kohlenſtoffſäure und Kalk in ſeiner Miſchung enthaltende, Kalkſtein, oder der Marmor, der Kalkſpath und die Kreide der Glühhitze ausgeſetzt werden, ſo geht anfangs das Waſſer mit einem Antheile Wärmeſtoff zu Waſſerdampf vereinigt fort; ſpäterhin wird die mit dem Kalke verbundene, mehr Verwandtſchaft als das Waſſer zu ihm habende Kohlenſtoffſäure, durch die ſteigende Hitze in gasförmigen Zuſtand verſetzt, in welchem ſie bey der Temperatur der ſtarken Rothglühhitze keine Verwandtſchaft zum Kalke äuſsert, folglich in die ſie umgebende Luft entweicht, und das Kalk, mit welchem ſie vorher verbunden war, rein und im ätzenden Zuſtande zurückläſst.

Die Entſtehung des Kalkwaſſers bedarf keiner beſondern Erklärung, da ſie der Erfolg einer einfachen Verwandtſchaft des Waſſers zum Kalk im reinen ätzenden Zuſtande iſt, von welchem 500 Theile Waſſer einen Theil aufnehmen ſollen. Die dabey Statt findende Erſcheinung des Erhitzens hat ihren Grund in dem Verdichtetwerden eines anfangs eingeſogen werdenden Antheils Waſſer, welches dabey ſeinen vorher mit ihm verbundenen Antheil Wärmeſtoff fahren läſst, der alsdann die Statt findende Erhitzung bewirkt.

§. 170.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Aetzkalks im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Wenn das reine Kalk oder Aetzkalk mit reinem Waſſer übergoſſen wird, ſo ſaugt es 32 p. C. ſeines eigenen Gewichts davon ein, ſich damit zum Kalkhydrat verbindend, erhitzt ſich dadurch in kurzer Zeit, nach wenigen Augenblicken oder Minuten, zerfällt hierauf zu einem feinen Pulver (gelöſchtes Kalk, *Calx extincta*), und wenn mehr Waſſer zugegen, nach Verhältniſs deſſelben zu einem Brey oder einer Milch. 500 Theile reines kaltes Waſſer nehmen 1 Theil davon auf, und bilden das im §. 168. angeführte Kalkwaſſer. Wenn das Aetzkalk dem freyen Zutritt der feuchten kohlenſtoffſäurehaltigen Luft ausgeſetzt wird, ſo zieht es die Feuchtigkeit an, und allmählig auch die Kohlenſtoffſäure, zerfällt dadurch ebenfalls nach und nach zu einem weiſsen Pulver, und geht in den Zuſtand des nicht ätzenden kohlenſtoffſauren Kalks zurück.

Dieſelbe zuletzt angeführte Veränderung erleidet das Aetzkalk auch im flüſſigen Zuſtande als Kalkwaſſer: es zieht Kohlenſtoffſäure aus der atmoſphäriſchen Luft an, wenn derſelben freyer Zugang verſtattet wird, wodurch ſich auf der Oberfläche ein Häutchen von kohlenſtoffſaurem Kalke (Kalkrahm, *Cremor calcis*) bildet, das zu Boden ſinkt, wodurch ein neues entſtehen kann, und welches ſo lange erfolgt, bis nach und nach alles aufgelöſte Aetzkalk kohlenſtoffſauer ausgeſchieden wird, ſo daſs am Ende bloſses reines Waſſer zurückbleibt. Das Aetzkalk ſchmeckt ätzend und ſcharf, doch weniger wie die andern Alkalien, etwas ſchrumpfend; weniger ſtark äuſsert es dieſe Eigenſchaften im flüſſigen Zuſtande. Sein Geruch iſt unbedeutend alkaliſch. In chemiſch reinem Zuſtande iſt es weiſs, und nur von einem Hinterhalte von Eiſenoxyde wird es gelblich oder röthlich; ferner iſt es leicht, und leicht zerreiblich.

Unter gewiſſen Umſtänden iſt es einer Kryſtalliſation fähig, und läſst ſich in zarten Nadeln darſtellen. Es iſt zwar für ſich im höchſten Hitzgrade der Brenngläſer unſchmelzbar, jedoch kann man es durch das Newmanſche Gebläſe zu einem Glaſe ſchmelzen. Es dient als Beförderungsmittel zum Schmelzen bey verſchiedenen andern erdigen und metalliſchen Stoffen. Mit den Säuren bildet es eine Reihe eigenthümlicher Salze, unter welchen ſich vorzüglich die Verbindung mit Salzſäure durch Leichtzerflieſslichkeit an der Luft, und die mit Sauerkleeſäure durch ihre groſse Unauflöslichkeit in reinem Waſſer auszeichnen. Durch zu langes und zu heftiges Glühen geht das Kalk in einen Zuſtand über, worin es die Eigenſchaft verloren hat, ſich mit Waſſer zu erhitzen, und Kohlenſtoffſäure anzuziehn. In dieſem Zuſtande heiſst es todt gebranntes Kalk. In einen ähnlichen Zuſtand kann das Kalk beym Brennen auch übergehn: 1) wenn das kohlenſtoffſaure Kalk zu jähe erhitzt wurde, dadurch in einen halbgeſchmolzenen Zuſtand überging, und durch fortgeſetztes Glühen die Kohlenſtoffſäure nicht völlig ausgetrieben wurde; 2) wenn es zu viel Kieſelerde, Alaunerde und Eiſenoxyd beygemengt enthielt, mit welchen es in ſtarker Hitze eine zuſammengeſinterte Maſſe bildete. Uebrigens beſitzt das Aetzkalk beynahe alle die übrigen §. 160. unter 1. 2. 3. 4 und 5. angeführten Eigenſchaften der andern Alkalien, wenn auch zum Theil nicht in ſo hohem Grade. Die Seifen, welche es mit fetten Oelen bildet, ſind in Waſſer faſt unauflöslich. Die Kieſelerde und Alaunerde löſt es nur auf trocknem Wege bedeutend auf; von der Süſserde iſt es noch nicht bekannt, ob ſie auf trocknem oder naſſem Wege davon aufgenommen werde. Das Kalk iſt nach Berzelius in 100 Theilen aus 71, 85 Calcium (Kalkmetall) und 28,15 Sauerſtoff zuſammengeſetzt.

§. 171.

Prüfung des reinen Aetzkalks auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen des Aetzkalks kann man wohl nur folgende ansehen: 1) die durch Alaunerde, Kieselerde und Eisenoxyd, wenn der dazu verwendete rohe Kalkstein davon enthielt; 2) die durch Schwefel, wenn das zum Brennen angewendete Kalk schwefelsaures Kalk (Gyps) enthielt, das beym Brennen im Kalkofen in Schwefelkalk übergegangen war; 3) durch Kohlenstoffsäure und Wasser, wenn solche zu alt und nicht gut aufbewahrt worden war, und nun wieder Wasser und Kohlenstoffsäure aus der Luft aufgenommen hatte, oder nicht völlig seiner Kohlenstoffsäure beym Brennen beraubt worden war.

Die erste Verunreinigung, die durch Alaunerde, Kieselerde und Eisenoxyd, läßt sich folgender Maaßsen darthun: Man löse etwas des auf diese Verunreinigung zu prüfenden Kalks in reiner eisenfreyer Salzsäure auf, rauche die Auflösung zur Trockne ab, und übergieße den Rückstand mit etwa 8 bis 12 Theilen durch $\frac{1}{8}$ Salzsäure geschärften Wassers; löst sich dadurch alles auf, so ist keine Kieselerde zugegen; gegentheils bleibt ein weisses sandiges Pulver zurück. Jetzt vermische man die klare Auflösung, und falls sie Kieselerde enthielte, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Aetzammonium im Ueberschuss; erfolgt dadurch kein weisser Niederschlag, so ist weder Alaunerde, noch Eisenoxyd in bedeutender Menge zugegen; gegentheils erfolgt, wenn bloss Alaunerde zugegen ist, ein weisser lockerer aufgequollener, kleisterartiger, und wenn es auch Eisenoxyd enthält, ein bräunlich gefärbter eben so beschaffener Niederschlag. Wenn von diesen Stoffen nur ein sehr geringer Antheil in einem Aetzkalk enthalten ist, so kann dieser doch zu gewissen pharmaceutisch - chemischen Arbeiten recht wohl angewendet werden; allein zu andern chemischen

Zwecken darf das Aetzkalk keine Spur von allen den drey angeführten Stoffen enthalten.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Schwefel, wird ſich folgender Maaſsen erweiſen laſſen: Man laſſe etwas eines einer ſolchen Verunreinigung durch irgend einen Umſtand verdächtigen Aetzkalks in genugſamem Waſſer zu einem dünnen Brey zerfallen, und übergieſse dieſes mit genugſamer reiner Salzſäure in einem ſaubern Gläschen oder porcellanenen Schälchen, bis alles Aufösliche aufgelöſt iſt. War Schwefel zugegen, ſo wird ſich ſolcher ſchon beym Uebergieſsen des Kalks mit Waſſer durch einen ſchwefligen Geruch und Geſchmack zu erkennen geben, noch mehr aber durch einen gleichen, aber ſtärkern Geruch, und war viel Schwefel damit verbunden, ſelbſt durch einen Rückſtand von pulverigem Schwefel beym Uebergieſsen mit Salzſäure entdecken laſſen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Kohlenſtoffſäure, wird, wenn ſie bedeutend iſt, ſchon der pulverige Zuſtand und das nicht lebhafte Erwärmen und unvollkommene Zerfallen beym Uebergieſsen mit Waſſer vermuthen laſſen; aber das mehr oder weniger ſtark ſich zeigende Aufbrauſen beym Uebergieſsen mit verdünnter Salzſäure in Ueberſchuſs zu dem mit Waſſer aufgeweichten Kalk erſt völlig auſser Zweifel ſetzen.

Ob die Auflöſung des Aetzkalks in Waſſer, das Kalkwaſſer, noch die gehörige Beſchaffenheit habe, wird ſich folgender Maaſsen ausmitteln laſſen: 1) wenn es noch ſtark, ſcharf und ätzend alkaliſch ſchmeckt; 2) wenn etwas davon in einem Weinglaſe der Luft in einem kohlenſtoffſäurehaltigen Wohnzimmer ausgeſetzt, ſchnell mit einem ſtarken Kalkhäutchen bedeckt wird; 3) wenn in etwas davon, das in einem Gläschen befindlich iſt, durch eine reine Glasröhre oder einen ſaubern irdenen Pfeifenſtiel einige Minuten ſtark geblaſen wird, und es dadurch, oder durch Zuſatz von etwas einer Auflöſung von Potaſchenkali ſtark getrübt wird; gegentheils

ist nach Maasſgabe jener weniger Statt findenden Erscheinungen, wenig oder gar kein Kalk mehr darin befindlich; sondern derselbe durch irgend eine oder die andere Veranlassung im kohlenstoffsauren Zustande abgeschieden worden.

d) Vom Baryt im trocknen und flüssigen Zustande.

(Aetzbaryt. Baryterde. Schwererde. *Barytum. Barytum causticum. Baryta. Terra ponderosa.*)

§. 172.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der Erste, welcher das Baryt als einen eigenthümlichen Stoff unterschied, war Scheele. Er fand es zufällig 1774 bey der Untersuchung des Braunsteins (schwarzer Manganoxyd); jedoch kannte er es in reinem Zustande wenig oder gar nicht.

M. s. hierüber dessen physische und chemische Schriften, B. II. S. 65.

Gahn fand darauf 1775 das Baryt als einen Bestandtheil des Schwerspaths, welchen man lange für schwefelsaures Kalk gehalten hatte.

M. s. Bergmann's Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen, §. 167.

Bergmann bestätigte alsdann diese Entdeckung Gahn's, und nannte den gefundenen eigenthümlichen Stoff Schwererde (*terra ponderosa*), welcher Name späterhin durch den von Kirwan zuerst vorgeschlagenen Namen Baryt verdrängt wurde.

M. s. Bergmann's *Opuscula*, II. 291, und IV. 161.

Hope erweiterte nicht nur 1793 unsere Kenntnisse über das Baryt, sondern gab auch zuerst ein be-

ſtimmtes und genaues Verfahren an, das Baryt in reinem Zuſtande darzuſtellen, das darin beſtand, den Schwerſpath durchs Glühen mit Kohlen in Schwefelbaryt zu verwandeln, dieſes in Waſſer aufzulöſen, das darin befindliche Baryt durch kohlenſtoffſaures Natron zum kohlenſtoffſauren Baryt zu fällen, dieſes mit Kohlenpulver zu Kugeln zu formen, alsdann in einem Schmelztiegel zu glühen, nach dem Glühen die Kugeln mit Waſſer zu übergieſsen, endlich die dadurch entſtandene Auflöſung zu filtriren, und zuletzt durchs Erkalten daraus das Baryt in Kryſtallen abzuſcheiden.

M. ſ. Hope in den *Transactions of the Society at Edinbourgh*, Vol. IV. p. 36.

Vauquelin erweiterte 1797 in Verbindung mit Fourcroy ebenfalls nicht nur unſere Kenntniſſe vom Baryt, ſondern gab auch noch ein anderes Verfahren an, das Baryt rein darzuſtellen. Zu Folge deſſelben wird auf die vorhin angeführte Weiſe durchs Glühen mit Kohle der Schwerſpath in Schwefelbaryt verwandelt, dieſes in Waſſer aufgelöſt, in die Auflöſung Salpeterſäure gegoſſen, dadurch der Schwefel gefällt, und das Baryt mit der Säure zum ſalpeterſauren Baryt verbunden, dieſes durchs Kryſtalliſiren abgeſchieden, und die erhaltenen Kryſtalle in einem Schmelztiegel zur Zerſtörung der Salpeterſäure heftig geglüht; worauf das Baryt rein zurückbleibt.

M. ſ. die *Annales de Chimie*, Tom. XXI p. 276., überſetzt in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, B. V. St. 2. S. 216.

Faſt gleichzeitig mit dieſen, ſtellte Pelletier über die Ausſcheidung der Kohlenſtoffſäure aus dem kohlenſtoffſauren Baryt und Darſtellung des reinen Baryts daraus, ſeine Verſuche an, und mittelte dadurch folgendes Verfahren zur Erreichung dieſes Zweckes aus, wobey er ganz den von Hope desfalls früher eingeſchlagenen Weg betrat: 100 Theile reines künſtliches kohlenſtoffſaures Baryt wurden mit 10 Theilen feinen Koh-

lenpulvers innigst gemengt, das Ganze mit etwas Tragantschleim zu einer festen Kugel geformt, solche mit Kohlenpulver in einem hessischen Schmelztiegel umgeben, dem heftigsten Weissglühen $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ausgesetzt, hierauf die erkaltete Kugel schnell zerrieben, durch siedendes Wasser aufgelöst, vom unaufgelösten Kohligen befreyt, und durchs Erkalten der aufgelöste reine Baryt abgeschieden u. s. f.

M. s. hierüber die *Ann. de Chimie*, Tom. XXI. p. 115—123. und übersetzt a. e. a. O. p. 170.

Bucholz prüfte 1799 dieses Verfahren Pelletier's, zeigte seine Richtigkeit, und verbesserte es unter andern auch dadurch, dass er nur 5 Theile Kohlenpulver auf 100 Theile künstliches kohlenstoffsaures Baryt zur Absonderung der Kohlenstoffsäure vorschrieb.

M. s. dessen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 2ter Heft, S. 109 u. s. f.

Vergleichen wir diese verschiedenen Methoden, das reine Baryt zu gewinnen, genau; so wird sich leicht finden lassen, dass, wenn die Vauquelin'sche Methode auch nicht den Vorzug geradezu wegen einer grössern Wohlfeilheit, doch wegen einer weit geringern Umständlichkeit und grössern Zeitersparung, verdiene, besonders seitdem Bucholz ein Verfahren, das salpetersaure Baryt sehr wohlfeil und leicht darzustellen, gelehrt hat, wie unten gehörigen Orts angeführt befindlich ist; denn es läst sich nach der Bucholz'schen Vorschrift leichter und schneller durch Jedermann salpetersaures Baryt, als das zur Pelletier'schen Methode nöthige ganz reine und besonders von schwefelsaurem Baryt ganz freye kohlenstoffsaure Baryt darstellen, und eben so läst sich auch bey weitem leichter durchs Glühen das salpetersaure Baryt zerlegen, und das Baryt rein daraus darstellen, als dieses bey Anwendung des kohlenstoffsauren Baryts nach dem Pelletier'schen Verfahren der Fall ist.

§. 173.

Beſte Bereitungsart des reinen Baryts im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Zur Darſtellung des reinen Baryts oder Aetzbaryts (*Barytum purum* ſ. *cauſticum*) auf die ſchnellſte Art, verfahre man wie folgt: Ein oder mehrere ſolcher Töpfchen von gewöhnlichem Töpferzeuge, dergleichen man ſich zur Einfüllung von Salben, Latwergen und dergleichen in der Receptur oder ſonſt in den Apotheken bedient, welche 4 bis 6, höchſtens 8 Unzen Waſſer zu halten fähig ſind, fülle man bis zur Hälfte mit dem, durch die a. a. O. angegebene Methode dargeſtellten reinen ſalpeterſauren Baryt, ſtelle ſie in einen mäſsig ſtark ziehenden Windofen, ein jegliches auf ein Ziegelſtück, und ſo, daſs noch Raum zum Durchſtreichen der Luft bleibt, bedecke ein jedes ebenfalls mit einem ſaubern Ziegelſtück, lege hierauf ſo viel todte Kohlen auf, daſs ſolche die Töpfchen nur bis zur Hälfte umgeben, und füge alsdann einige glühende Kohlen zum Anbrennen jener hinzu, indem man dabey zugleich durch verhinderten Luftzug dafür ſorgt, daſs das Feuer nur ein ſehr langſames Durchwärmen der Töpfchen bewirken könne, weil ohne dieſe Vorſicht ſolche gar leicht reiſsen, und alsdann den Verluſt der beym Glühen flüſſigen Maſſe zur Folge haben könnten. Sind ſie allmählig ſo weit durchwärmt, daſs das ſalpeterſaure Baryt ſchmilzt und ſchäumt, ſo erhalte man ſie bey dieſer Temperatur ſo lange, bis dieſes Schäumen aufhört und die Maſſe dicklich wird, alsdann überſchütte man ſie völlig und vorſichtig mit guten Kohlen, und erhalte das Ganze im ſtarken Rothglühen, ſo lange ſich noch Sauerſtoffgas entwickelt, welches leicht dadurch zu erkennen iſt, wenn ein in die Töpfchen auf der Oberfläche der glühenden Maſſe gehaltenes glimmendes Papier ſchnell und mit einem eigenen Geräuſch entflammt wird; erfolgt dieſes nicht mehr, ſo iſt es ein Zeichen, daſs die Salpeter-

säure des salpetersauren Baryts verjagt und zerstört, und das Baryt nun rein zugegen sey. Man sammle dieses nun aus den Töpfchen auf die schicklichste Art, und hebe es als reines wasserfreyes Baryt in gut verschlossenen Gefäfsen auf. Um aber von seiner völligen Reinheit versichert zu seyn, so zerreibe man es zu Pulver, gebe es in ein sauberes geräumiges Glas, übergiefse es mit 10 Theilen destillirten Wassers, bringe das Ganze darin im Sandbade zum Sieden, und nachdem sich durch ein 8 bis 15 Minuten daurendes Sieden alles Auflösliche aufgelöst hat, so filtrire man noch möglich heifs die Auflösung zur Absonderung von etwas sich gebildet habenden kohlenstoffsauren Baryts, von den Töpfchen sich aufgelöst habenden Erden und Eisenoxyds durch ein Filter in ein anderes erwärmtes Glas, und stelle die Auflösung zur Krystallisation an einem kühlen Orte ruhig bey Seite. Nachdem es einige Tage gestanden, sondere man das krystallisirte Baryt durch ein sauberes Filter von reinem ungeleimten Druckpapier von der Flüssigkeit, presse solches zur schnellen Abtrocknung oft zwischen trocknem Fliefspapier, trockne es unter möglichster Abhaltung der Kohlenstoffsäure der atmosphärischen Luft so bald wie möglich; und gebe es schnell in ein sauberes mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehenes Glas. Die von den Barytkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit verdunste man in einer Retorte bis zur Hälfte, lasse sie hierauf, wie vorhin gesagt, ruhig erkalten und das Baryt daraus krystallisiren, sondere dieses auf die vorhin angezeigte Weise von der überstehenden und noch anhängenden Feuchtigkeit, und trockne und hebe es wie vorhin auf. Auf dieselbe Weise wird so lange mit der rückständigen Auflösung verfahren, bis sich keine bedeutenden Krystalle von Aetzbaryt mehr ausscheiden lassen. Das erhaltene Baryt ist in diesem Zustande als mit Wasser vereinigtes krystallisirtes Aetzbaryt oder als Barythydrat, wo es gegen die Hälfte seines Gewichts Krystallwasser enthält, anzusehen. Um es im ganz reinen trocknen

wasserfreyen Zustande wieder darzustellen, so darf man es nur in einem silbernen oder platinen Schmelztiegel unter Abhaltung der Luft so lange erhitzen, bis es nach Verlust des Krystallwassers nicht mehr fliefst, und nach dem beym Rothglühen wieder Statt gefundenen Schmelzen erhärtet. Von einem Theile des angewendeten salpetersauren Baryts wird man bey einem vorsichtigen Arbeiten die Hälfte trocknes und eben so viel krystallisirtes Baryt erhalten.

Die Darstellung des Baryts im flüssigen Zustande, oder des Barytwassers (*Aqua Barytae*), wird bewirkt, indem man 1 Theil krystallisirtes Baryt mit 25 Theilen destillirten Wassers bey mäfsiger Temperatur schüttelt, und die Auflösung in gut zu verschliefsenden gläsernen Fläschchen, wohl gegen den Zutritt der Kohlenstoffsäure der atmosphärischen Luft aufbewahrt. Ueberhaupt ist zu bemerken, dafs bey der ganzen angeführten Arbeit möglichst aller Zutritt der in der atmosphärischen Luft befindlichen Kohlenstoffsäure vermieden werde, weil solcher wegen der grofsen Verwandtschaft des Baryts zur Kohlenstoffsäure gar leicht die Entstehung einer zu grofsen Menge kohlenstoffsauren Baryts zur Folge hat, welches ohnehin nicht ganz zu vermeiden ist.

In einem hessischen Schmelztiegel darf die Zerlegung des salpetersauren Baryts deshalb nicht vorgenommen werden, weil dieser zu porös ist und deshalb beym Schmelzen des salpetersauren Baryts in der Hitze gar leicht einen zu grofsen Verlust desselben bewirken könnte.

§. 174.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetzbaryts auf die vorhin angeführte Weise.

Wenn das salpetersaure Baryt auf die vorhin angeführte Art erhitzt wird, so geht es anfangs in einen dunkelroth glühenden Flufs über. In diesem erhitzten

Zuftande erleidet feine Salpeterfäure eine unvollkommene Zerfetzung, fo dafs zuerft der gröfsere Antheil Stickftoff der Salpeterfäure mit einem geringern Antheil von deren Sauerftoff verbunden, als falpetrige Säure oder Salpetergas in rothen Dämpfen entweicht, und erft fpäterhin allmählig immer mehr Sauerftoff in Verbindung mit immer weniger Stickftoff ausgefchieden wird, wo dann endlich das Baryt durch hinlänglich fortgefetztes Erhitzen völlig davon getrennt wird und rein zurückbleibt. Dafs übrigens die beym Glühen des falpeterfauren Baryts fich bildenden verfchiedenen Verbindungen des Sauerftoffs mit dem Stickftoffe fehr verfchiedene Verwandtfchaften zum Baryt haben müffen, erhellt daraus, dafs die an Stickftoff reichfte Verbindung zuerft und die an Sauerftoff reichfte zuletzt durchs Glühen das Baryt verläfst.

Die Darftellung des Baryts im flüffigen Zuftande, als Barytwaffer, ift blofs Folge einer einfachen Verwandtfchaft des Waffers zum Baryt, wovon 25 Theile bey der mittlern Temperatur 1 Theil aufzunehmen fähig find.

§. 175.

Befchreibung der Eigenfchaften des reinen Baryts im trocknen und flüffigen Zuftande.

Das reine Baryt oder Aetzbaryt zeichnet fich im trocknen und flüffigen Zuftande durch folgende Eigenfchaften aus: Es ift im trocknen Zuftande weifsgrau oder graulich weifs, und befitzt einen, dem Kalke ähnlichen, doch ftärkern, fcharfen, ätzenden alkalifchen Gefchmack. Mit Waffer benetzt, verhält es fich auch faft wie das Aetzkalk und erhitzt fich mit Geräufch, verdichtet das Waffer und verhärtet fich mit demfelben fo, dafs es damit eine fefte Maffe bildet; jedoch zerfällt es mit wenigem Waffer zu einem feinen Pulver. Mit vielem kalten Waffer übergoffen, löfet diefes den 25ften Theil von dem, was es beträgt, davon auf; aber in

heiſsem Waſſer iſt es ſo leicht auflöslich, daſs es ſchon in ſeinem eignen Kryſtallwaſſer in der Hitze auflöslich iſt. Aus der heiſsen Auflöſung ſondert es ſich nach dem Grade der Sättigung derſelben und nach der Stärke der Abkühlung in durchſichtigen, federartigen oder ſpieſsigen, auch bey ſehr allmähligem Verdunſten in ſchönen prismatiſchen Kryſtallen aus. In dieſem kryſtalliſirten Zuſtande enthält es gegen die Hälfte Kryſtallwaſſer, welches es durchs Ausſetzen an die warme Luft gröſstentheils verliert und dabey undurchſichtig wird. Nach dem Verluſte des Kryſtallwaſſers geht das reine kryſtalliſirte Baryt im ſilbernen oder eiſernen Schmelztiegel bey dunkler Rothglühhitze in feurigen Fluſs über, erſtarrt beym Erkalten zu einer dichten auf dem Bruche ebenen Maſſe, die bey ſtarker Weiſsglühhitze nach Verluſt noch eines Antheils Waſſer die Eigenſchaft, glühend zu ſchmelzen, ganz verliert. Daſſelbe erfolgt beym Schmelzen des Baryts in irdenen Gefäſsen aus Alaun- oder Kieſelerde, wobey es dieſe auflöſt. Es zieht ſchneller als das Kalk die Kohlenſtoffſäure der Luft an und zerfällt dadurch zu einem weiſsen Pulver. Eben ſo verhält ſich das Barytwaſſer dem Kalkwaſſer gleich gegen die Kohlenſtoffſäure, und kommt auch in vielen der übrigen Eigenſchaften mit dieſem überein.

Zu der Schwefelſäure zeigt es die gröſste Verwandtſchaft und bildet damit das in Waſſer unauflösliche ſchwefelſaure Baryt (Schwerſpath). Es bildet mit den Säuren eine Reihe eigener Salze, in welcher ſich vorzüglich noch das ſalzſaure Baryt durch Geſtalt und ſonſtige Eigenſchaften auszeichnet. Uebrigens beſitzt das Baryt auch noch die übrigen, den andern Alkalien zukommenden, im 160. §. unter 1. 2. 3. 4 und 5. angeführten, Eigenſchaften mehr oder weniger; jedoch bildet es mit den fetten Oelen in Waſſer faſt unauflösliche Seifen. Nach Davy enthält das reine waſſerfreye Baryt in 100 Theilen 89,7 Baryum (Barytmetall), und 10, 3 Sauerſtoff.

§. 176.

§. 176.

Prüfung des Aetzbaryts auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des reinen sowohl trocknen als flüssigen Baryts dürften wohl nur die beym Kalk angegebenen seyn, und auch die Prüfung auf dieselben auf gleiche Weise angestellt werden; wenn nicht etwa der Fall einträte, dass man es mit einem vorgeblichen Baryt zu thun hätte, das blosses Kalk wäre. Eine solche Verunreinigung oder Verfälschung würde sich, ausser durch die Vergleichung seiner Eigenschaften mit den im vorigen Paragraph angegebenen des reinen Baryts, durchs Auflösen desselben in Salzsäure, Abrauchen der erhaltenen Flüssigkeit zur Trockne in einem porcellanenen Schälchen, und durch einige Stunden Ausstellen an die Luft entdecken lassen. Denn ist es wirklich Kalk, so wird die trockne Salzmasse schnell und mit der Zeit vollkommen zerfliessen; war es aber reiner Baryt, so wird sie trocken bleiben.

e) Vom Ammonium
im flüssigen Zustande.

(Flüssiges ätzendes Ammonium. Aetzammoniumflüssigkeit. Aetzammonium. Ammoniak. Flüchtiges caustisches Alkali oder Laugensalz. Mit Kalk bereiteter Salmiakgeist u. s. f. *Ammonium liquidum. Ammonium liquidum causticum. Liquor ammonii caustici. Ammoniacum. Spiritus salis ammoniaci cum calce viva paratus. Sal alcali volatile. Alcali fluor* le Sage.)

§. 177.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Obschon das Ammonium im unreinen mit Kohlenstoffsäure verbundenen Zustande bereits von Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert gekannt wurde, so scheint es doch erst Black 1756 in einem flüssigen

Zuſtande durch Aetzkalk dargeſtellt und von jenem unterſchieden zu haben. Späterhin waren viele Scheidekünſtler bemüht, das Verfahren, es zu bereiten, zu verbeſſern. Unter dieſen haben ſich folgende ausgezeichnet: Meyer, Göttling, Wiegleb, Gren, Hahnemann, le Sage, Woulfe, Bergmann, Boerhave, Demachy, Maquer, Rouelle, Hermbſtädt, Hagen, van Mons, Dörfurth, Trommsdorff, Dingeler, Weſtrumb; von welchen Göttling, Wiegleb, van Mons, Dörfurth, Dingeler und Weſtrumb das Meiſte zur Feſtſetzung eines richtigen und einfachen Verfahrens, das flüſſige Aetzammonium zu gewinnen, beytrugen.

Göttling ſuchte 1780, den bey der Deſtillation des Aetzammoniums ſich bildenden ſchwer auflöslichen, und daher mühſam und gröſstentheils mit Verluſt des Deſtillirgefäſses aus ſolchem zu ſchaffenden Kalkrückſtand durch Zuſatz eines Antheils Potaſche beym Deſtilliren auflöslicher und dadurch die Arbeit und das Reinigen der Retorte bequem zu machen; verlieſs jedoch dieſe Methode wieder, weil er bemerkte, daſs das dadurch erhaltene Ammonium ſehr oft kohlenſtoffſauer war.

M. ſ. deſſen Almanach 1781. S. 143.

Wiegleb ſuchte 1781 denſelben Zweck durch Zuſatz von Kochſalz zu erreichen, und verbeſſerte auſserdem dieſe Arbeit dadurch, daſs er das zum Zerlegen des ſalzſauren Ammoniums beſtimmte Aetzkalk vorher mit Waſſer löſchte und breyförmig zumiſchte, wodurch er den Zweck einer leichtern, gefahrloſern und mit weniger Verluſt verknüpften Arbeit erreichte.

M. ſ. deſſen Handbuch der allgemeinen Chemie, II. 308. 1781, und die Anmerkung zu Demachy's Laborant, II. 66, und deſſen mit Schlegel bearbeitetes deutſches Apothekerbuch, II. 573.

Göttling ſchlug 1793 noch ein anderes neues Verfahren als das beſte, das flüſſige Aetzammonium zu

gewinnen, und die dabey Statt findenden gewöhnlichen Unbequemlichkeiten, als das Zersprengen des Lutums, den dadurch Statt findenden Verlust von Ammonium und das mit Gefahr des Verlustes des Destillirgefäſses verknüpfte Erhärten des Rückstandes in demselben zu vermeiden, vor, dessen Wesentlichstes darin bestand, ein Gemenge aus 1 Theile salzsauren Ammoniums und 2 Theilen fein gepülverten Aetzkalks ohne Zusatz von Flüssigkeit in einer Retorte zu erhitzen, und das dadurch sich gasförmig entwickelnde Ammonium vermittelst einer in die Oeffnung der Retorte gekütteten Glasröhre in eine, in einer andern tubulirten Retorte befindliche und bestimmte Menge Wasser durch den Tubulus zu leiten, dadurch zu flüssigem Aetzammonium zu verdichten, und das Zurücktreten der Flüssigkeit durch eine Sicherheitsröhre zu verhindern. Da aber dieses Verfahren theils selbst zu wenig vortheilhaft, und der dazu nöthige Apparat zu zusammengesetzt war, als daſs sich desselben ein jeder Apotheker hätte bedienen können; so fand diese Methode bald darauf keinen Beyfall mehr, obschon sie gleich anfangs von einigen Chemikern mit Beyfall aufgenommen wurde.

M. s. hierüber dessen Almanach für Apotheker 1795. S. 132, und dessen praktische Vortheile und Verbesserungen pharmaceutisch-chemischer Operationen, 2te Sammlung S. 38 u. f.

Auch van Mons erklärte 1794 das Verfahren Göttling's für unpraktisch, und hielt dafür, daſs sich auf dem angegebenen Wege nur wenig Ammoniumgas mit dem Wasser in Verbindung bringen lasse, und schlug unter andern wieder, wie früher Meyer und andere nach ihm vorgeschlagen hatten, Aetzkali zur Zerlegung des salzsauren Ammoniums vor, in der Absicht, dadurch das Herausschaffen des Rückstandes in den Destillirgefäſsen zu erleichtern.

Unter den übrigen, zur Verbesserung der bis dahin gebräuchlichen Methode, das flüssige Aetzammonium zu bereiten, vorgeschlagenen Veränderungen, war aber

nur der Vorschlag praktisch, zu Folge dessen der Schnabel des aufgekütteten tubulirten Helmes bis in das in der Vorlage, zur Bewirkung der schnellern Verdichtung des Ammoniumgases, befindliche Wasser geleitet werden sollte, worauf er wahrscheinlich durch Göttling's Verfahren in dieser Hinsicht geleitet war.

M. s. hierüber von Crell's chemische Annalen 1794. II. 154.

Westrumb verbesserte 1798 das Verfahren, das flüssige Aetzammonium darzustellen, besonders dadurch, dass er die Menge des zur Zersetzung des Salmiaks nöthigen Kalks sehr verminderte, und auf 1½ Theil in 8 Theilen Wasser gelösten Salmiak nur 2 Theile pulverisirtes gelöschtes Kalk zuzusetzen und davon 3 bis 3½ Theile flüssiges Aetzammonium abzudestilliren vorschrieb.

M. s. dessen Handbuch der Apothekerkunst S. 658.

Dingeler zu Augsburg machte 1801 zuerst ein Verfahren bekannt, dessen sich, was die Anwendung des Apparats anbelangt, schon sehr lange viele Apotheker bedienten. Es besteht vorzüglich darin: 3½ Theile Kalk in einer kupfernen Blase mit 10 Theilen Wasser zu löschen, hierauf 2 Theile Salmiak hinzuzusetzen, alsdann nach aufgeküttetem zinnernen Helm das Ammonium zu entwickeln, und solches durch die zinnerne Kühlfassröhre in die mit etwas Wasser versehene Vorlage, aber nicht unmittelbar ins Wasser selbst, so lange zu treiben, bis letztere 6 Theile der ganzen Masse enthält.

M. s. dessen physisch-chemische Erfahrungen in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, IX. 2 St. 75—77.

Endlich theilte auch Bucholz 1803 sein verbessertes einfaches Verfahren, das flüssige Aetzammonium darzustellen, mit, welchem zu Folge unter andern nicht nur der Zusatz von Aetzkalk nach Anleitung einer Berechnung mit Zugrundelegung des Bestandtheileverhältnisses des salzsauren Ammoniums und des salzsauren

Kalks noch mehr bedeutend vermindert, sondern auch Wasser vorzuschlagen, und den Helmschnabel und durch diesen das entwickelte Ammonium unmittelbar in solches zu führen, vorgeschrieben wurde. Ein Verfahren, das, da es das beste und praktische unter den bis jetzt bekannten zu seyn scheint, daher auch unten weitläufig angeführt worden ist.

M. s. dessen Almanach für Scheidekünstler und Apotheker für 1803. S. 20 und 28.

Dörfurth, der sich dieses Verfahrens schon früher, jedoch mit Ausnahme des richtigen Verhältnisses des Kalkzusatzes will bedient haben, machte es indessen erst 1804, folglich später als Bucholz bekannt.

M. s. dessen neues deutsches Apothekerbuch 2ter Theil, 2te Abtheilung S. 1190.

Die Verfasser der besten deutschen Pharmacopoe, der *Pharmacopoea borussica*, sind auf halbem Wege stehn geblieben, und haben blofs etwas Wasser zur Beförderung der Verdichtung des Ammoniumgases vorzuschlagen, aber die Hineinleitung des Ammoniums in das Wasser selbst nicht angerathen.

M. s. d. *Pharmacopoea borussica* 1804. den Artik. *Liquor ammonii caustici.*

§. 178.

Beste und vortheilhafteste Bereitungsart der Aetzammoniumflüssigkeit.

Die beste Bereitungsart des flüssigen Aetzammoniums oder der Aetzammoniumflüssigkeit (*Ammonium causticum* s. *purum liquidum*, *Liquor ammonii caustici* s. *puri*) ist nach der Bucholzischen Festsetzung, wie folgt:

Man lösche 16 Theile (16 Unzen) gewöhnliches gut gebranntes Kalk, das die §. 170. angegebenen Beschaffenheiten hat, in einem schicklichen irdenen oder hölzernen Gefäfse zu einem dünnen flüssigen Breye; ist solcher

erkaltet, so gebe man ihn in einen so geräumigen im Sandbade befindlichen Kolben, dass derselbe nicht über die Hälfte, höchstens $\frac{2}{3}$ von den darin zu behandelnden Materien angefüllt werde; setze alsdann 16 Theile (16 Unzen) grob gepulvertes salzsaures Ammonium (Salmiak) hinzu, kütte einen mit einem langen, oder durch eine wohl angeküttete Glasröhre verlängerten Schnabel versehenen Helm auf das genaueste durch einen aus Mehlkleister, Mehl und gebranntem Gyps verfertigten Kütt an, und binde solchen auf eine schickliche Weise, um einem durch die Ausdehnung des Ammoniumgases in etwas möglichen Herabtreiben des Helmes zu begegnen, mit Bindfaden an den Kolben, oder an die Henkel der Sandkapelle, oder auf sonst eine andere Art an. Jetzt führe man den Schnabel oder die Röhre des Helmes in eine geräumige gläserne, am besten etwas cylindrische Vorlage, in deren Ermangelung ein Kolben oder ein anderes gläsernes Geschirr dienen kann, in welchem sich 24 Theile (24 Unzen) destillirtes Wasser befinden, so hinein, dass die Mündung des Helmschnabels in die unterste Schicht des vorgeschlagenen Wassers tauche, lege die Vorlage in ein Gefäss mit etwas kaltem Wasser, und umwickele die Fugen zwischen der Helmröhre und der Vorlage zur Abhaltung von Staub und Schmutz mit etwas Papier. Hierauf lege man endlich einige wenige glühende Kohlen zum allmähligen Durchwärmen der in dem Kolben enthaltenen Materien unter, verstärke die Hitze behutsam bis zu dem Punkte, bey welchem die Entwickelung von Ammoniumgas lebhaft Statt findet, und verfahre damit so lange, bis das Ammonium aufhört, lebhaft gasförmig überzugehen; worauf das Feuer allmählig etwas mehr zu verstärken, und bey gleicher Temperatur zu erhalten ist, bis das Uebergegangene 48 Theile beträgt. Um diesen Zeitpunkt genauer wissen zu können, so ist es gut, die Vorlage vorher mit 48 Theilen (Unzen) Wasser anzufüllen, und in eben der geneigten Lage, in welcher sie hernach zu liegen

kommt, den höchsten Punkt des Wasserstandes durch ein Streifchen Wachs oder Baumwachs genau zu bezeichnen.

Auf diese Art kann man mit grosser Bequemlichkeit und ohne Furcht vor Sprengung der Gefäfse, durch das zuerst übergehende Ammoniumgas 48 Theile der besten Aetzammoniumflüssigkeit in kurzer Zeit erhalten. Sollte die, nach dem Abnehmen der mit dem erhaltenen Destillate gefüllten Vorlage, noch übergehende Flüssigkeit bedeutend ammonialisch riechen, so kann man die Destillation noch einige Zeit fortsetzen, und das erhaltene Destillat abgesondert von dem ersten zu einem andern Behufe aufheben. Zu einem vollkommenen Gelingen dieser Arbeit gehört vorzüglich noch die Anwendung von folgenden Vorsichtsregeln:

Das Feuer darf anfangs, so lange nicht der gröſste Theil des Ammoniums mit Behutsamkeit gasförmig in das vorgeschlagene Wasser übergetrieben ist, ja nicht zu jähe verstärkt werden; weil 1) das Destillirgefäfs sehr leicht zerreissen; und 2) das dadurch plötzlich auf einmahl erfolgen könnende Entwickeln einer zu grossen Menge Ammoniumgas das Aufschäumen und endlich selbst Uebersteigen der ganzen im Kolben befindlichen Materie, oder wenigstens eines grossen Theils derselben, bewirken könnte. Ist aber das Ammoniumgas durch behutsames Erwärmen gröſstentheils übergetrieben, so kann alsdann das Feuer allmählig ohne die geringste Furcht lebhaft verstärkt werden.

Ferner muss man darauf sehen, dass die Destillation ununterbrochen fortgehe, und wenn sie auf die angegebene Art vollendet worden ist, noch vor dem Erkalten des Destillirapparats der Helmschnabel über die Oberfläche der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit herausgezogen werde; welches man auch um mehrerer Sicherheit willen schon thun kann, wenn bey lebhaftem Destilliren kein Ammonium gasförmig mehr übergeht. Ohne Anwendung dieser Vorsicht könnte gar leicht der

Fall eintreten, dafs durch Einfaugung des die Räume des Deftillirkolbens, des Helms und der Röhre ausfüllenden Ammoniumgafes von der Flüffigkeit in der Vorlage und in dem Kolben beym Erkalten ein leerer Raum entftünde, und dadurch ein Zurücktreten des Deftillats in den Deftillirapparat durch den einfeitigen Druck der Atmofphäre und dadurch, vermöge eines zu fchnellen Abkühlens, ein Zertrümmern deffelben veranlaffen würde.

Zu bemerken ift es übrigens, dafs, falls man fich eine Aetzammoniumflüffigkeit zum blofsen äufserlichen Gebrauch, etwa zu Linimenten und dergleichen, wobey es auf die Beymifchung einer Spur von Zinnoxyde nicht ankommt, bereiten wollte, man fich auch mit noch gröfserm Vortheile einer mit einem guten, von englifchem Zinne verfertigten Helme und einer eben fo befchaffenen gehörig langen Kühlfafsröhre verfehenen kupfernen Blafe bedienen könne. Bey der Anwendung derfelben ift ebenfalls wie vorhin zu verfahren; nur kann das dazu nöthige gebrannte Kalk unmittelbar in der Blafe gelöfcht, und, damit der Helm nicht durch die Ausdehnung des fich entwickelnden Ammoniumgafes herabgetrieben werde, ein 20 bis 30 Pfund fchweres Gewicht auf ihn gelegt werden.

Bey dem angegebenen Verhältniffe vom Kalk läfst fich die Reinigung des Gefäfses vom Rückftande der Deftillation des Aetzammoniums ohne irgend einen andern falzigen Zufatz bey der Deftillation fehr leicht und bequem bewirken; weil diefer, aufser etwas wenigem überfchüffigen Kalke, leicht auflösliches falzfaures Kalk ift.

§. 179.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des flüffigen Aetzammoniums.

Der Vorgang bey der Bereitung der Aetzammoniumflüffigkeit ift folgender: Schon durch das blofse

Reiben eines Gemenges von Aetzkalk und falzfaurem Ammonium, noch mehr aber durch Erhitzung und zwar im Verhältniffe des Grades der Erhitzung und der dadurch vermehrten Berührung jener Stoffe, erfolgt durch die Anziehung der Salzfäure des falzfauren Ammoniums durch das Aetzkalk, die fich beide dabey zum falzfauren Kalke vereinigen, eine Zerlegung des falzfauren Ammoniums und Entwickelung des Ammoniums und zwar in Gasgeftalt. Ungleich lebhafter und bey ungleich geringerer Hitze ift jedoch diefe Zerlegung des falzfauren Ammoniums beym Zufatz eines Antheils Waffer; denn durch diefes wird das falzfaure Ammonium in aufgelöften Zuftand verfetzt, und weit inniger und fchneller dadurch mit dem Aetzkalk in Berührung gebracht; folglich weit fchneller und vollftändiger zerlegt. Bey der vorhin angegebenen Menge Waffer, geht nach der Erwärmung des Gemenges anfangs der gröfste Theil Aetzammonium gasförmig über, weil das Waffer die ganze entwickelte Menge deffelben in der Hitze, die das Ammonium gasförmig ausdehnt, nicht aufgelöft halten kann; wird diefes, wie es der Fall bey dem oben angegebenen Verfahren ift, in das vorgefchlagene kalte Waffer getrieben, fo wird es fchnell zum flüffigen Aetzammonium verdichtet. So wie im Fortgang der Arbeit bey gleicher Erhitzung die Menge des Aetzammoniums fich vermindert, fo geht immer weniger Aetzammonium gasförmig über, und endlich tritt ein Zeitpunkt ein, wo flüffiges nebft gasförmigem und fpäter blofs flüffiges immer fchwächer werdendes Aetzammonium übergeht, in dem Verhältniffe, in welchem fich die Menge des gasförmigen durch den Einflufs der Hitze vermindert, und die des Waffers vermehrt. Der fteigenden Verwandtfchaftsäufserung des Waffers zu einer geringen Menge reinem Aetzammonium ift es zuzufchreiben, dafs das Waffer beym Deftilliren noch damit vereinigt bleibt.

Am Ende der Deftillation bleibt falzfaures Kalk mit Ueberfchufs von etwas Kalk zurück. War der Kalkzu-

satz zu groſs, ſo bildet ſich eine eigene Verbindung des ſalzſauren Kalks mit Ueberſchuſs an Kalk, die ſich beſonders bey wenigem gegenwärtigen Waſſer erhärtet, und dadurch die Reinigung, beſonders der Glasgefäſse, ſo ſchwierig macht; welcher Fall bey dem vorher angegebenen richtigen Verhältniſſe nicht leicht eintreten kann. Der genannte Kalkrückſtand wird aufgehoben und gereinigt zu mancherley chemiſchen Zwecken angewendet; vorzüglich zur Bereitung eines abſoluten Alkohols und eines waſſer- und weingeiſtfreyen Schwefeläthers und dergl.

Es verſteht ſich von ſelbſt, daſs, wenn man in einer kupfernen Blaſe gearbeitet hat, man, wenn es nöthig, auf einen möglichen Kupfergehalt des rückſtändigen ſalzſauren Kalks zu ſehen hat.

§. 180.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Aetzammoniums im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

Die Baſis des flüſſigen Aetzammoniums, das reine Ammonium, welches durch Zerlegung des ſalzſauren Ammoniums vermittelſt des Kalks ohne Zuſatz von Waſſer gewonnen wird, iſt ein farbenloſes, völlig durchſichtiges und unſichtbares gasförmiges Flüſſiges, Ammoniumgas (*Gas ammonii*) genannt. Das Ammonium hat ſowohl im gasförmigen wie im flüſſigen Zuſtande einen ſcharfen alkaliſchen Geſchmack, und einen ſehr durchdringenden urinöſen erſtickenden Geruch. Es beſitzt eine geringere Aetzbarkeit wie die übrigen alkaliſchen Stoffe: zerfriſst und löſt daher thieriſche Stoffe nicht ſo leicht auf wie jene. Fette Oele verdichtet das flüſſige Aetzammonium beym Umſchütteln ſchnell zu einem weiſsen, undurchſichtigen, ſchmierigen, ſeifenartigen Gemiſche, das unter dem Namen flüchtiges Liniment (*Linimentum volatile*) bekannt iſt. Das Curcumäpapier wird dadurch braun ge-

färbt, erlangt aber nach dem Verflüchtigen des Ammoniums seine gelbe Farbe wieder. Das specifische Gewicht des gasförmigen Ammoniums ist beynahe nur halb so schwer wie das der atmosphärischen Luft: 100 Cubikzoll davon wiegen bey 55 Grad Fahrenheit und 30 Zoll Barometerstand 18,05 Gran. Das gasförmige Ammonium tödtet diejenigen Thiere, welche es einathmen, geschweige denn, dass es zum Athmen dienen sollte. Auch verlöschen brennende Stoffe darin, und es selbst ist nicht brennbar. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischem Gas gemengt und zuvor etwas erhitzt, läßt es sich durch einen flammenden Körper entzünden, besonders ist diese Entzündung mit Verpuffen begleitet, wenn das Gemenge durch glühende Röhren getrieben wird, wobey sich die Bestandtheile des Gemisches zu Wasser und oft etwas Salpetersäure vereinigen, und ein Theil Stickstoff oder Salpeterstoff gasförmig austritt. Beym Durchgang durch glühende gläserne oder porcellanene Röhren, die mit Dräthen von Eisen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin angefüllt sind, wird es in Stickstoffgas und Wasserstoffgas verwandelt. Dasselbe erfolgt, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt. Wird das Ammonium im kohlenstoffsauren Zustande oder gesättigt mit einer Säure etwas befeuchtet mit einem Queckfilberkügelchen in einem porcellanenen oder gläsernen Schälchen in den Kreis der galvanischen Säule gebracht, so entsteht ein Amalgam in baumförmigen Gruppirungen, welches jedoch nur so lange besteht, als es im Kreise der elektrischen Säule befindlich ist; wird es außer dieser Verbindung gesetzt, so geht der mit dem Quecksilber verbundene metallische Stoff nach und nach wieder in den Zustand des Ammoniums über. Die Meinung der Chemiker über die Natur des hier entstehenden Metalls sind bis jetzt noch sehr von einander abweichend, doch ist die wahrscheinlichste diejenige, welche annimmt, dass die Bestandtheile des Ammoniums unter Vermittlung der Elektricität in den

metallischen Zustand übergehen oder dass das Ammonium reducirt wird. Ueber glühende Kohlen getrieben, wird das Ammonium in Blausäure verwandelt. Der Schwefel löst das gasförmige Ammonium nur unter gewissen Umständen auf, wenn es mit demselben in dampfförmigen Zustande oder im Momente der Entwickelung in Berührung kommt; im flüssigen Zustande zeigt es keine bedeutende Wirkung darauf; im ersten Falle bildet es damit eine ganz eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Ammonium bestehende, unter dem Namen Schwefelammonium, Wasserstoffschwefelammonium bekannte Verbindung. Das gasförmige Ammonium wird vom Wasser sehr stark eingesogen, und daraus entspringt, auf die oben §. 178. angeführte Art, das flüssige Ammonium. Je kälter das Wasser ist, desto schneller und desto mehr nimmt es Ammonium auf, und zwar immer unter beträchtlicher Erhitzung; weshalb auch Eis in dem gasförmigen Ammonium schnell schmilzt. Durch die Verbindung mit demselben verliert das Wasser an seinem specifischen Gewichte. Nach Davy soll das Wasser bey 52° Fahrenheit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts bis zur völligen Sättigung aufnehmen, und dadurch fast um die Hälfte seines anfänglichen Umfangs ausgedehnt werden. Das flüssige Ammonium, einer Temperatur von 30 — 35° Reaumur unter dem Gefrierpunkte ausgesetzt, krystallisirt in federartigen Krystallen; bey einer plötzlichen Erkältung von 39° Reaumur unter dem Gefrierpunkte hingegen gefriert es zu einer weissen durchscheinenden Masse; aber einer Temperatur von 46° Reaumur über dem Gefrierpunkte ausgesetzt, entwickelt sich das Ammonium gasförmig daraus, bis auf einen geringen Antheil, der durch die steigende Verwandtschaft des Wassers zu dem sich vermindernden Ammonium zurückgehalten wird, bis zu 80° Reaumur, wobey das Wasser selbst siedet. Durch Chlorin (oxydirte Salzsäure) wird das Ammonium sowohl im flüssigen als gasförmigen Zustande zersetzt; beym Vermischen im gasförmigen Zu-

ſtande beider findet ein mit rother Flamme begleitetes Verpuffen Statt. Uebrigens treten die Beſtandtheile beider zu Waſſer, Salpeterſtoffgas und ſalzſaurem Ammonium zuſammen. Salzſaures Gas, fluſsſaures Gas und die übrigen dampfförmigen oder gasförmigen Säuren mit dem Ammoniumgas in Berührung gebracht, verdichten ſich zu weiſsen Nebeln und endlich zu feſten Salzen; daſſelbe erfolgt, wenn der Oberfläche des flüſſigen Ammoniums, zum Verdunſten oder Ausdehnen geneigte Säuren, als Salzſäure, Salpeterſäure, Eſſigſäure und dergl. genähert werden, und es bilden ſich dabey ebenfalls häufige Nebel oder weiſse Dämpfe. Mit den Säuren vereinigt ſich das Ammonium zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, unter welchen ſich einige, vorzüglich das ſalzſaure, bernſteinſaure und eſſigſaure Ammonium, durch die Eigenſchaft unzerſetzt zu ſublimiren auszeichnen. Vor den übrigen Alkalien zeichnet ſich das Ammonium auch durch ſeine geringe Verwandtſchaft zur Kohlenſtoffſäure aus. Dieſe iſt ſo geringe, daſs nicht nur das flüſſige Aetzammonium, einer an Kohlenſtoffſäure reichen atmoſphäriſchen Luft viele Monate lang ausgeſetzt, nichts davon aufnimmt; ſondern auch das kohlenſtoffſaure Ammonium beym Deſtilliren über Kali, Natron ſelbſt dieſem ſeine Kohlenſtoffſäure abtritt. Das flüſſige Ammonium löſt beſonders leicht, leichter als die übrigen Alkalien, verſchiedene Metalloxyde, zum Beyſpiel das Kupfer-, Nickel- und Kobaldoxyd, dieſes mit röthlicher oder violetter und jene mit blauer Farbe auf. Von einigen Metalloxyden erleidet es aber auch eine Zerſetzung, ſowohl im flüſſigen als gasförmigen Zuſtande, vorzüglich von dem braunen und rothen Bleyoxyde, dem rothen Queckſilberoxyde und den Silberoxyden. Alaunerde löſt es nur in ſehr geringer Menge und die Kieſelerde gar nicht auf. Nach den Unterſuchungen vieler Chemiker iſt es aus 80 Theilen Salpeterſtoff oder Stickſtoff und 20 Theilen Waſſerſtoff in 100 Theilen zuſammengeſetzt. Nach **Berzelius** Hy-

pothese hingegen sieht dieser Chemiker das reine Ammonium als aus 35,121 Nitrium (Basis des Stickstoffs), 18,475 Wasserstoff und 46,4 Sauerstoff zusammengesetzt an.

Das flüssige Aetzammonium ist die Grundlage mehrerer durch Mischung bereiteten Medicamente. So entsteht aus der Vermischung von 24 Theilen Weinalkohol, 6 Theilen flüssigem Aetzammonium und 1 Theil Aniesöl nach der Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* der *Liquor ammonii anisatus* (*Spiritus salis ammoniaci anisatus*), und aus der Mischung von 2 Theilen Weinalkohol und 1 Theil flüssigem Aetzammonium nach dieser Pharmacopoe der *Liquor ammonii vinosus* (*Spiritus salis ammoniaci vinosus*); anderer ähnlichen Mischungen der Vorzeit, die zum Theil jetzt ganz veraltet sind, nicht zu gedenken.

§. 181.

Prüfung des flüssigen Aetzammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen des flüssigen Aetzammoniums können folgende angesehen werden: 1) die durch Kohlenstoffsäure, wenn kein reines Aetzkalk, sondern vielleicht nur Potasche zur Entwickelung des Ammoniums angewendet worden war; 2) die durch salzsaures Kalk, wenn etwa etwas der Masse in die Vorlage übergestiegen war; 3) die durch Zinnoxyd, wenn das Aetzammonium aus einer Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlfasröhre übergetrieben ist; 4) die durch schwefelsaures Kalk, wenn gemeines gypshaltiges Wasser anstatt des destillirten vorgeschlagen wurde; 5) endlich durch eine überschüssige Menge Wasser, wenn entweder zu viel Wasser vorgeschlagen, oder die Entwickelung des Ammoniums zu stürmisch oder sonst unregelmäſsig veranstaltet wurde, wobey der gröſste Theil des Ammoniums gasförmig entwich.

Die erste Verunreinigung, die durch Kohlenstoffsäure, wird folgender Maaſsen zu entdecken seyn: Man vermische etwas des zu prüfenden Ammoniums mit Kalk oder Barytwasser in einem verschlossenen Gefäſse; bey der geringsten Menge beym Ammonium gegenwärtiger Kohlenstoffsäure, wird eine Trübung entstehen, die im Verhältniſs der Gröſse der Beymischung Statt findet, da gegentheils reine Aetzammoniumflüssigkeit beym Zusatz jener alkalischen Flüssigkeiten völlig ungetrübt bleibt. Sollte vielleicht das Ammonium gar durch bloſses Potaschenkali ausgetrieben worden seyn; so wird das durchs Vermischen mit Salzsäure entstehende Aufbrausen diesen Zustand anzeigen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch salzsaures Kalk, wird man folgender Maaſsen entdecken können: Man neutralisire eine Portion des zu prüfenden Ammoniums mit reiner von Salzsäure völlig freyer Salpeter- oder Essigsäure, theile die Mischung in 2 Theile, setze zu dem einen Theile einige Tropfen Ammonium, bis solches in der Flüssigkeit hervorsticht und zu dem andern etwas von der zur Neutralisirung verwendeten Säure, bis etwas Säure überschüssig zugegen ist, und füge zu dem einen mit Ammonium übersetzten etwas einer Auflösung von sauerkleesaurem Ammonium oder Natron und zu dem andern etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silber. Der im ersten Falle entstehende Niederschlag wird die Gegenwart von Kalk, und der im zweyten Falle sich zeigende flockige, geronnener Milch ähnliche, die Gegenwart von Salzsäure darthun, und sich aus dem Mehr oder Weniger des Niederschlages auf die Gröſse der Beymischung von salzsaurem Kalk schlieſsen lassen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Zinnoxyd, läſst sich folgender Maaſsen darthun: Man neutralisire etwas einer solchen Verunreinigung verdächtigen Ammoniums mit Salzsäure in Ueberschuſs, und setze etwas Wasserstoffschwefelammonium hinzu; ein sich allmählig zeigender bräunlicher Niederschlag giebt die Beymi-

fchung von Zinnoxyd zu erkennen, da hingegen ein weifser oder gelblicher Niederfchlag von Schwefel für die Abwefenheit deffelben fpricht.

Die vierte Verunreinigung, die durch fchwefelfaures Kalk, wird fich folgender Maafsen darthun laffen: Man verfetze etwas eines, einer folchen Verunreinigung verdächtigen Ammoniums mit Salzfäure bis faft zur Sättigung, fo dafs noch ein Ueberfchufs von Ammonium bleibt; hierauf mifche man zu der einen Hälfte etwas aufgelöftes falzfaures Baryt, und zu der andern etwas aufgelöftes fauerkleefaures Natron. Der im erften Falle entftehende Niederfchlag deutet auf Schwefelfäure und der im zweyten Falle auf die Gegenwart von Kalk. Bleibt aber alles klar, fo ift gegentheils das Ammonium frey von diefer Verunreinigung.

Die fünfte Verunreinigung, die durch eine grofse Menge Waffer, läfst fich fchon aus einem bedeutend fchwachen Geruch eines folchen Ammoniums, ferner aus der Unfähigkeit deffelben, mit fetten Oelen ein fteifes weifses Gemifch zu machen, noch mehr aber aus feiner verhältnifsmäfsig geringern Fähigkeit eine Menge einer beliebigen Säure zu fättigen, als die ein gutes ftarkes Ammonium befitzt, beurtheilen.

Achte Abtheilung.

Von den ſauren oxygenirten Stoffen.

(Säuren. *Acida.*)

A.

Von den Säuren mit einfacher Grundlage.

a) Von der Schwefelſäure.

(Vitriolſäure. Schwefelöl. Vitriolöl. *Acidum ſulphuricum. Acidum vitrioli. Oleum ſulphuris. Oleum vitrioli.*)

§. 175.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Baſilius Valentinus entdeckte die Ausſcheidung der Schwefelſäure aus dem Eiſenvitriol ſchon in der erſten Hälfte des 15ten Jahrhunderts.

M. ſ. deſſen Buch: Offenbarung der verborgenen Handgriffe, S. g. h.

Derſelbe Schriftſteller ſcheint auch ſchon ein unvollſtändiges Verfahren, die Schwefelſäure aus Schwefel zu bereiten, gewuſst zu haben; jedoch hat man darauf, weil es in alchymiſtiſchen Ausdrücken und Floskeln verſteckt lag, in der Folge nicht Acht gehabt; daher erſt ein Paar Jahrhunderte ſpäter, die Grundlage zu dem heutigen Verfahren, die Schwefelſäure aus dem Schwefel zu bereiten, entdeckt wurde.

Die Entdeckung der Kunſt, den Schwefel durch Zuſatz von etwas Salpeter in Schwefelſäure zu verwandeln, wurde von einigen Schriftſtellern als ſchon um

das Jahr 1697 in England geschehen, doch ohne Bestimmung des Namens des Erfinders, angegeben.

M. f. *The abissi nian philosophy confuted. ar telluris theoria neither sacret, nor agreable to reason etc. by* Roab St. Clair. London 1697. 12.; ingleichen *Acta eruditorum* von 1698.

Von andern wurde sie dem noch früher, im Anfange des 17ten Jahrhunderts lebenden holländischen Bauer und Naturforscher Cornelius Drebbel zugeschrieben.

M. f. *the Laboratory laid open dor Dossie* 1758.

Jedoch wenn auch Drebbel diese Kunst kannte, so ist doch gewiss, dass sie ganz wieder in Vergessenheit gerieth, und einer neuen Entdeckung und einer grossen Verbesserung bedurfte, um praktisch zu werden und um nicht wieder in Vergessenheit zu gerathen, und dieses geschah nach der wahrscheinlichsten Nachricht, die wir über diesen Gegenstand haben, vom Doctor Vard in England erst gegen das Ende der ersten Hälfte des 17ten Jahrhunderts.

M. f. die englische Uebersetzung von Maquer's Wörterbuch, und die Geschichte der Chemie u. f. f. von Wiegleb (das Jahr 1750.) 1790.

Einige Jahre später legte Holker zu Rouen in Frankreich eine ähnliche Fabrik an.

Durch verbessernde Zusätze wurde diese wichtige Kunst in England immer vollkommener und endlich zu der Vollkommenheit gebracht, auf der sie sich jetzt befindet.

Lange vor der Entdeckung der eigentlichen Schwefelsäure kannte man jedoch schon ein Verfahren, durchs Verbrennen des Schwefels unter einer Glasglocke ohne Zusatz von Salpeter, eine saure Flüssigkeit zu bilden, die man Schwefelgeist (*Spiritus sulphuris per campanam*) nannte. Dollfuss zeigte 1785, dass das saure flüchtige, leicht krystallisirende Princip der aus dem Ei-

ſenvitriol geſchiedenen Schwefelſäure, welches ſchon Bernhardt 1755 entdeckt hatte, von der reinen Schwefelſäure ſehr verſchieden ſey, woraus ſich ſpäterhin der Unterſchied zwiſchen der engliſchen und nordhäuſer Schwefelſäure ergab.

M. ſ. d. chemiſchen Annalen von Crell 1781, Band 1. S. 438 — 441.

Chaptal ſtellte 1789 eine Reihe von Verſuchen an, aus welchen ſich die Nothwendigkeit des Zuſatzes von etwas Salpeter zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelſäure abermahls ergab.

M. ſ. *Annales de Chimie* T. II. p. 86, und die chemiſchen Annalen 1790. B. I. S. 542.

1786 machte Weſtrumb ein Verfahren bekannt, ſich durch Rectification eine reine Schwefelſäure auf eine bequemere Art, als vorhin bekannt war, zu bereiten; bemerkte jedoch dabey, daſs die Rectification nur bey kleinen Quantitäten von 1 bis 2 Pfund vorher dazu durch Befreyung von der flüchtigen kryſtalliſabeln Säure durchs Kochen vorbereiteter Schwefelſäure mit einiger Sicherheit gelänge; dabey führt er aber keinen Unterſchied im Gelingen bey Anwendung der nordhäuſer oder der engliſchen Schwefelſäure an.

M. ſ. deſſen kleine phyſikaliſch - chemiſche Abhandlungen, Band I. S. 149 — 151.

Dieſes Verfahren Weſtrumb's wurde bald allgemein, und eben ſo allgemein auch die Furcht, daſs ſich gröſsere Mengen Schwefelſäure nur mit groſser Gefahr rectificiren lieſsen, angenommen, bis in den neueſten Zeiten Mehrere dieſe Furcht etwas übertrieben fanden, und mehrere Schriftſteller und unter dieſen vorzüglich Polex 1804 zeigte, daſs ſich Mengen von 6 — 12 Pfunden nordhäuſer Schwefelſäure ganz bequem und ohne Gefahr deſtilliren lieſsen. Nur die Rectification der engliſchen Schwefelſäure fand letzterer bey groſsen

Mengen ohne Zerſpringung der Retorte nicht ausführbar.

M. ſ. hierüber das Journal der Pharmacie 12ten Bandes 2tes Stück, S. 131 — 137.

Bucholz fand 1807 dieſes Verfahren Polex gegründet und rectificirte ebenfalls Mengen von mehrern Pfunden mit der gröſsten Leichtigkeit.

M. ſ. deſſen Almanach oder Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1807, S. 167 — 172.

Aber derſelbe machte auch die Erfahrung, daſs ſich eben ſo gut mehrere Pfunde der engliſchen Schwefelſäure wie die nordhäuſer mit der gröſsten Leichtigkeit und Gefahrloſigkeit deſtilliren laſſen.

M. ſ. deſſen Almanach f. Sch. und Ap. 1810. S. 109 — 111.

§. 183.

Beſchreibung der Bereitung der nordhäuſiſchen und engliſchen Schwefelſäure.

Die Bereitung der nordhäuſer und engliſchen Schwefelſäure (*Acidum ſulphuricum nordhuſienſe et anglicum*) wird zwar nie, oder doch höchſt ſelten von dem eigentlichen Pharmaceuten veranſtaltet, weil dieſe Präparate nicht nur bey weitem wohlfeiler auf eigenen Fabriken bereitet werden, ſondern auch ihre Darſtellung für den Apotheker höchſt ſchwierig iſt; indeſſen da es doch nicht ohne Intereſſe für ihn ſeyn kann, jene Arbeiten wenigſtens hiſtoriſch zu kennen, beſonders da ihre Darſtellung im reinen Zuſtande ſeine Sache iſt, ſo möge auch ſie hier kurz angedeutet ſtehen.

Die nordhäuſer Schwefelſäure (Vitriolöl) wird folgender Maaſsen gewonnen: Natürliches ſchwefelſaures Eiſen (grüner Vitriol, Eiſenvitriol, grünes Kupferwaſſer) wird zuerſt, zur Verjagung des gröſsten Theils ſeines Kryſtallwaſſers, in eiſernen oder irdenen Töpfen bis zur rothen Farbe gebrannt;

hierauf die hierdurch erhaltene rothe Salzmaſſe in groſsen irdenen beſchlagenen Retorten im Reverberirfeuer ſo lange erhitzt, als noch etwas flüſſiges und nebliges übergeht. Hierbey geht anfangs eine ſchwächere Säure über, die man ſonſt Vitriolſpiritus oder Geiſt (*Spiritus vitrioli*) nannte, im Fortgang der Arbeit folgt endlich im rauchenden Zuſtande eine immer concentrirtere Schwefelſäure, das ſo genannte Vitriolöl. Als Rückſtand bleibt eine dunkelbraune Maſſe, die den Namen Colcothar des Vitriols (*Colcothar vitrioli*) oder Todtenkopf des Vitriols (*Caput mortuum vitrioli*) führt und Eiſenoxyd mit einem geringen Hinterhalte von Schwefelſäure iſt.

Die engliſche Schwefelſäure wird folgender Maaſsen gebildet: In groſsen bleyernen Gehäuſen wird ein Gemenge aus 8 Theilen Schwefel und 1 Theile Salpeter theilweiſe angezündet; die ſich dabey erzeugenden ſchwefelſauren Dämpfe werden ſowohl durch am Boden des Gehäuſes befindliches Waſſer, als auch durch in daſſelbe getriebene Waſſerdämpfe verdichtet, und die dadurch entſtandene verdünnte Schwefelſäure endlich durchs Abrauchen in gläſernen Gefäſsen in einen concentrirten Zuſtand verſetzt.

Die nach beiden vorgeſchriebenen Arten erhaltene Schwefelſäure iſt nie rein und zum mediciniſchen und chemiſchen Gebrauche völlig anwendbar. Die aus dem Vitriol geſchiedene enthält auſser dem flüchtigen ſauren Princip, das ihr die rauchende Eigenſchaft mittheilt, oft etwas Eiſenoxyd, Kupferoxyd und Erden des Deſtillirgefäſses aufgelöſt, und die vermittelſt des Verbrennens des Schwefels dargeſtellte, etwas ſchwefelſaures Bley und ſchwefelſaures Kali, aus dem Berühren der Schwefelſäure mit den Bleyplatten des Gehäuſes, worin ſie bereitet wurde, und dem Kali des Salpeters entſtanden, auch ſoll ſie bisweilen nach Martius Arſenik und nach Pfaff Titanoxyd enthalten; daher es ein eigenes

Geschäft des Apothekers wird, solche von jenen Beymischungen durch die Rectification zu reinigen.

§. 184.

Bestes Verfahren, die Schwefelsäure durch Rectification zu reinigen.

In eine ganz reine, von Sandkörnern und nicht wohlgestoſsenem Glase völlig befreyete Retorte, die gegen 2 Pfund (32 Unzen) Wasser zu halten fähig ist, gebe man, um die Verunreinigung des innern Retortenhalses zu verhüten, durch einen bis in den Bauch der Retorte reichenden Trichter, 4 Pfund oder so viel als hinreicht, um solche davon bis auf 1 bis 1½ Querfinger breit vom Halse zu füllen, englische oder nordhäuser Schwefelsäure, lege die Retorte hierauf so ins Sandbad, daſs der Hals möglichst geneigt liege, ohngefähr einen Querfinger breit hoch Sand am Boden der Kapelle bleibe, letzterer an den Seiten, zwischen der Kapelle und der Retorte 2 Querfinger breit betrage, und endlich die Retorte bis an den Retortenhals vollkommen gegen 1 Querfinger breit hoch damit bedeckt sey. Nach angelegter, wenigstens doppelt so groſser Vorlage als die Retorte ist, und nach durch bloſses Umwickeln mit Papier bewirkter leichter Bedeckung der Fugen lege man mäſsiges Kohlenfeuer unter, lasse sehr allmählig und behutsam das Ganze durchwärmen, und treibe hierauf die Erhitzung so weit, bis etwas überzugehn anfängt. Hat man nordhäuser Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so erfolgen anfangs weiſse, leicht sich verdichtende und bey kühler Witterung salzartig krystallisirende Dünste oder Nebel einer durch die neueren Versuche von Bucholz, Vogel und Döbereiner als wasserleer erkannten Schwefelsäure. Wenn solche bey einem bis zum Glühen des Bodens der Kapelle verstärkten Feuer nicht mehr Statt finden, sondern alles tropfenweise und in unsichtbaren Dämpfen übergeht, so lege man

eine friſche Vorlage vor, und erhalte das Feuer bey dem Grade, bey welchem die Säure ruhig, jedoch lebhaft deſtillirt, und ſo lange noch etwas davon übergeht. Das hierdurch erhaltene Deſtillat iſt als die reine Schwefelſäure (*Acidum ſulphuricum purum* ſ. *rectificatum*) anzuſehen, da die auſser der vollkommen waſſerleeren flüchtigern Schwefelſäure, welche von ihr getrennt wurde, Statt gefundenen Beymiſchungen in der Retorte zurückbleiben. Bey Anwendung der engliſchen Schwefelſäure zum Rectificiren wird die Deſtillation ohne Veränderang der Vorlage vollendet; weil dieſe keine mehr abzuſcheidende waſſerleere leicht kryſtalliſirende Schwefelſäure enthält. Sollte ſich indeſſen das Vorkommen des Arſeniks in der engliſchen Schwefelſäure beſtätigen, ſo dürfte man in der Folge die Anwendung dieſer Säure zur Rectification oder wenigſtens die Anwendung derſelben im rectificirten Zuſtande zum mediciniſchen Gebrauche gänzlich unterlaſſen; denn wegen der Flüchtigkeit des Arſeniks dürfte man nie ſicher ſeyn, eine gänzlich davon befreyete Säure zu gewinnen.

Bey Anwendung der nordhäuſer Schwefelſäure läſst ſich von der angeführten Menge 2 bis 3 Pfund reine weiſse Schwefelſäure, bey Anwendung engliſcher aber beynahe ſo viel als man in Arbeit genommen hat, binnen 5 bis 6 Stunden darſtellen. Die erhaltene Säure muſs in ſaubern weiſsen, mit eingeſchliffenen Glasſtöpſeln verſehenen Glasflaſchen, gegen Staub, Anziehung von Waſſer aus der Luft und andern ſie verunreinigenden Dingen geſichert aufbewahrt werden.

Das auf die vorgeſchriebene Art möglichſt ſtark bewirkte Umhüllen der Retorte mit Sande und das vorſichtige Neigen des Retortenhalſes iſt deshalb nöthig, damit die Retorte ziemlich einerley Temperatur annehme, und ſowohl dadurch als durch zurückflieſsende kältere Tropfen das Springen der Retorte verhindert werde. In gleicher Abſicht muſs auch, um eine ungleiche

Ausdehnung und ein Zerſpringen der Retorte dadurch zu verhüten, eine von gut gefloſſenem Glaſe geblaſene Retorte angewendet werden.

§. 185.

Aetiologie oder Erklärung der Vorgänge bey der Bereitung der engliſchen und nordhäuſer Schwefelſäure und bey deren Rectification.

Folgendes iſt der Vorgang bey der Bereitung der engliſchen Schwefelſäure:

Wenn der Schwefel mit einem hinreichenden Antheil Salpeter gemengt durch einen glühenden Körper entzündet wird, ſo wird er durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure des Salpeters ſämmtlich in Schwefelſäure verwandelt, die erzeugte Schwefelſäure wird nun aber gröſstentheils von dem Kali des Salpeters zum ſchwefelſauren Kali angezogen und nur wenige Säure bleibt frey und tritt dampfförmig aus. Bey einem Zuſatz von dem 8ten Theil Salpeter hingegen reicht der Sauerſtoff der Säure des Salpeters bey weitem nicht hin, ſämmtlichen Schwefel in vollkommene Schwefelſäure zu verwandeln, und dennoch erfolgt dieſe Umwandlung. Es blieb dieſer ſcheinbare Widerſpruch und die Erklärung, wie die vollkommene Schwefelſäure dabey eigentlich entſtehe, beſonders da die Umwandlung der beym Brennen des Schwefels in atmoſphäriſcher Luft entſtehenden ſchwefeligen Säure in Schwefelſäure an und für ſich ſehr langſam und ſchwer durch Anziehung von mehr Sauerſtoff aus der Luft erfolgt, lange im Dunkeln und unerklärt, bis neuerlich 1806 Clement, Desormes und Gay-Luſſac durch eine Reihe Verſuche dargethan haben, daſs der eigentliche Erfolg hierbey folgender ſey: Bey dem Verbrennen des Gemenges von Schwefel und Salpeter in dem angeführten Verhältniſſe, entſtehe nur ſchwefelige Säure und ſalpetrige Säure, dieſe trete jener einen Theil ihres Sauerſtoffs ab, wodurch jene in

Schwefelſänre und dieſe in Salpetergas verwandelt werde, welches letztere nach Einſaugung des gebildeten Antheils Schwefelſäure durch das Waſſer und die Waſſerdämpfe, aus der atmoſphäriſchen Luft wieder Sauerſtoff anziehe, dadurch in ſalpetrige Säure verwandelt werde, ſolchen abermahls an die noch unveränderte ſchwefelige Säure abtrete, und ſolche in Schwefelſäure verwandle, welches ſo lange fortdaure, doch auf eine ſchnelle, ſchwer zu bemerkende Art, bis entweder aller Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft in dem Apparate, worin der Schwefel verbrannt werde, eingeſogen, oder alle ſchwefelige Säure in Schwefelſäure verwandelt worden ſey. Auſserdem glaubt Gay-Luſſac noch, daſs die ſchwefelige Säure auch dadurch in Schwefelſäure verwandelt werde, daſs ſie in Verbindung mit dem Waſſer den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft unmittelbar anziehe. Die Trennung des Waſſers von der Schwefelſäure und die Statt findende Concentration dieſer durchs Erhitzen beruhet auf der groſsen Feuerbeſtändigkeit der Schwefelſäure; ſo daſs bey der Temperatur, bey welcher das Waſſer, das nicht weſentlich zur Miſchung der concentrirten Schwefelſäure gehört, durchs Erhitzen allmählig verflüchtigt wird, die concentrirte Schwefelſäure bey weitem noch nicht dampfförmig entweicht; nur zuletzt, wenn der gröſste Theil der Feuchtigkeit abgeſchieden worden iſt, folglich die Schwefelſäure auf die letzten Antheile Waſſer mit ſteigender Anziehungskraft wirkt, und zu deren Entfernung eine immer ſtärkere Hitze nöthig wird, erlangt die verdünnte Säure einen Hitzegrad, wobey ſie in Verbindnng mit noch einem Antheile Waſſer deſtillirt.

Der Vorgang bey der Darſtellung der Schwefelſäure aus dem ſchwefelſauren Eiſen iſt folgender:

Wenn das ſeines Kryſtallwaſſers durch vorgehendes Brennen, in der Abſicht die Säure nicht durch das Waſſer zu ſchwächen, und eine gröſsere Quantität da-

von in den Destillirgefäſsen behandeln zu können, beraubte ſchwefelſaure Eiſen bis zum Glühen erhitzt worden iſt, ſo wird die Verwandtſchaft zur Schwefelſäure durch den Wärmeſtoff ſo geſchwächt, daſs die Säure Dampfform annehmen kann, und in dieſem Zuſtande in die Vorlage übergeht und ſich durchs Abkühlen verdichtet. Da nun aber noch ein Antheil Waſſer beym gebrannten ſchwefelſauren Eiſen befindlich, ſo iſt es natürlich, daſs dieſes wegen ſeiner gröſsern Flüchtigkeit und geringern Verwandtſchaft zum Eiſenoxyde zuerſt mit übergeht, und folglich die ſpäter ſich entwickelnde Säure immer concentrirter übergehen muſs. Daſs das bey der Deſtillation des Eiſenvitriols rückſtändige rothe Eiſenoxyd noch einen Hinterhalt von Schwefelſäure enthält, rührt ohne Zweifel davon her, daſs nicht in gleichem Verhältniſſe die fortgeſetzte Erhitzung verſtärkt wird, als die Anziehung des rothen Eiſenoxyds zu einer geringen Portion Schwefelſäure ſich mit der Entfernung der übrigen Säure vermehrt.

Der Vorgang bey der Rectification der aus dem Schwefel bereiteten Schwefelſäure iſt ſehr einfach: die Säure wird durch Hülfe hinreichender Hitze verflüchtigt in die Vorlage durch Abkühlung wieder verdichtet und von den feuerbeſtändigen fremden Beymiſchungen an ſchwefelſaurem Bley, Kali und dergl. getrennt. Der Vorgang aber bey der Rectification der aus dem Eiſenvitriol geſchiedenen Schwefelſäure iſt etwas zuſammengeſetzter: es wird nämlich dabey vorerſt die dieſer Schwefelſäure ihre dampfende Eigenſchaft gebende flüchtigere vollkommen waſſerleere Schwefelſäure abgeſchieden, und alsdann erſt bey etwas ſtärkerem Feuer auf gleiche Weiſe wie bey der Rectification der aus Schwefel bereiteten Säure die Reinigung vollendet, wobey etwa beygemiſchtes Eiſen, Erden und dergleichen zurückbleiben.

§. 186.

Beſchreibung der Eigenſchaften der aus dem Eiſenvitriol geſchiedenen, der aus dem Schwefel bereiteten und rectificirten Schwefelſäure.

Die reine concentrirte Schwefelſäure, ſowohl die engliſche als rectificirte nordhäuſer, iſt farbenlos und vollkommen durchſichtig, nur die mit waſſerleerer Schwefelſäure vermiſchte nordhäuſer aus Eiſenvitriol gewonnene Schwefelſäure und die durch Hineinfallen von kohlenſtoffhaltigen und waſſerſtoffhaltigen Körpern als Kork, Papier und dergl. verunreinigte Schwefelſäure iſt mehr oder weniger bräunlich oder ſchwarzbraun gefärbt. Sie beſitzt eine dickliche ölartige Conſiſtenz, wovon der alte Name Vitriolöl hergeleitet worden zu ſeyn ſcheint. Die reine Schwefelſäure iſt geruchlos, und nur die mit waſſerleerer Schwefelſäure geſättigte nordhäuſer riecht eigenthümlich ſtechend ſauer ins Schwefelige ziehend, und die durch ſchwefelige Säure verunreinigte riecht ſchwefelicht. Sie beſitzt einen höchſt ſauren Geſchmack, der bey Verunreinigung mit ſchwefeliger Säure etwas ſchwefelig iſt. Sie verändert in mit Waſſer verdünntem Zuſtande die blauen Pflanzenfarben ins Rothe und im concentrirten Zuſtande zerſtört ſie ſie; nur den Indig löſt ſie unverändert zu einer ſchönen blauen Flüſſigkeit auf. Sie wirkt ſehr ätzend und zerſtörend auf alle organiſche Stoffe thieriſchen und vegetabiliſchen Urſprungs, und verkohlt ſie oder ſetzt ſie doch in einen kohlenähnlichen Zuſtand, indem ſie wegen der groſsen Verwandtſchaft zum Waſſer deren Waſſerſtoff und Sauerſtoff veranlaſst, ſich zu Waſſer zu vereinigen. Ihre Eigenſchwere iſt im höchſt concentrirten Zuſtande gleich 1,850. Licht und Wärme zerlegen die reine Schwefelſäure nicht. Sie ſiedet erſt bey 228 Grad Reaumur, und wird in weiſse erſtickende Dämpfe verwandelt, die ſich leicht wieder zur tropfbar flüſſigen Säure verdichten. Sie gefriert bey einem gehörigen Kälte-

grade, der doch um so gröſser seyn muſs, je concentrirter und reiner die Säure ist. Die mit wasserleerer Schwefelsäure vereinigte nordhäuser Schwefelsäure gefriert weit leichter als reine Schwefelsäure. Zum Wasser besitzt sie eine sehr starke Verwandtschaft; dieselbe ist so groſs, daſs sie nie völlig wasserfrey dargestellt werden kann, und die concentrirteste von 1,850 Eigenschwere nach **Klaproth** noch 25,6 Procent Wasser enthält, und wegen dieser Eigenschaft auch die Feuchtigkeit aus der Luft auſserordentlich stark anzieht; vorzüglich thut dies die nordhäuser Schwefelsäure. Beym Vermischen der concentrirten Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine beträchtliche Erhitzung, besonders bey Anwendung der die wasserlere krystallisabele Schwefelsäure enthaltenden. Durch die Vermischung eines Theils concentrirter Schwefelsäure mit 3—5 Theilen Wasser entsteht die **verdünnte Schwefelsäure** (*Acidum sulphuricum dilutum*), sonst auch **Vitriolgeist** (*Spiritus vitrioli*) genannt. Von dem Sauerstoffgas erleidet die reine Schwefelsäure keine Veränderung. Die einfachen säurefähigen Stoffe, als Metalle, Schwefel, Kohlenstoff und dergleichen, wirken in der Kälte wenig auf die concentrirte Schwefelsäure, mit Ausnahme des Schwefels, der doch dabey, wenigstens in Berührung mit nordhäuser Schwefelsäure zerflieſst, einem Theile Schwefelsäure etwas Sauerstoff entzieht und schwefelige Säure bildet; aber in der Hitze wirken sie gröſstentheils darauf, entziehn einem Theile derselben Sauerstoff, und veranlassen dadurch die Bildung von etwas schwefeliger Säure und ein Dunkelgefärbtwerden der übrigen Schwefelsäure. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden vereinigt sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich gröſstentheils dadurch auszeichnen, daſs sie mit Kohle geglüht, durch eine dabey Statt findende Zerlegung der Schwefelsäure Schwefel und Schwefelverbindungen liefern. Zu den salzfähigen Basen scheint sie unter gleichen Umständen die stärkste Verwandtschaft unter den

Säuren zu haben, und die Verbindung derselben mit dem Baryt scheint die innigste zu seyn. Nach Bucholz enthält sie im concentrirtesten Zustande in 100 Theilen 42, 5 Schwefel und 57, 5 Sauerstoff.

Die englische oder reine concentrirte Schwefelsäure dampft nicht, da hingegen die aus dem Eisenvitriol geschiedene Säure weisse Nebel ausstöfst, welche durch die mehr erwähnte wasserleere Schwefelsäure, die sie enthält, verursacht werden und mit deren Entfernung auch aufhören. Dieser bey der auf oben §. 184. erwähnte Art als ein dichter weisser Dampf abgeschiedene Stoff verdichtet sich sehr leicht bey einer Temperatur unter 10 Grad Reaumur, leichter aber noch beym Gefrierpunkte des Wassers zu einer festen seidenartig glänzenden Substanz, die strahlige, auch sternförmige Krystalle bildet, in warmer Luft ausserordentlich stark raucht, an der Luft schnell zerfliesst und in Berührung mit Wasser sich ausserordentlich erhitzt.

§. 187.

Prüfung der reinen rectificirten Schwefelsäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälschungen der reinen rectificirten Schwefelsäure könnten folgende seyn: 1) Wenn anstatt einer rectificirten Schwefelsäure eine unrectificirte englische oder eine unrectificirte, zur Entfärbung blofs mit etwas Salpeter gekochte nordhäuser Schwefelsäure angewendet würde. 2) Wenn durch hineingefallene oder damit in Berührung gekommene brennliche, wasserstoff- und kohlenstoffhaltige Körper, als Papier, Wachs, Harz u. dergl., die rectificirte Säure wieder dunkel und selbst schwefelig geworden ist.

Die erste Verunreinigung oder Verfälschung, die durch englische Schwefelsäure und durch die durchs Kochen mit Salpeter entfärbte nordhäuser, würde sich fol-

gender Maafsen entdecken laffen: Man nehme gegen 1 Unze der zu prüfenden Säure und giefse fie in eine ins Sandbad geftellte Schale von grünem Glafe, erhitze folche zuletzt durch Glühfeuer fo lange, bis alles Flüffige verdunftet ift; bleibt ein geringer weifser, wenig falzig fchmeckender Rückftand, der beym Berühren mit etwas Wafferftofffchwefelammonium braun oder fchwarz gefärbt wird, fo war die für reine rectificirte Schwefelfäure gegebene bleyhaltige englifche Schwefelfäure und der Rückftand fchwefelfaures Bley und fchwefelfaures Kali; enthielt aber die englifche Schwefelfäure Arfenik oder Titanoxyd aufgelöft, fo würde jener Rückftand nicht nur bey einem bis zum Glühen fteigenden Erhitzen durch weifse knoblauchartig riechende Dämpfe die Gegenwart des Arfeniks zu erkennen geben, fondern auch der nach dem Verjagen des Arfeniks bleibende Rückftand nach zuvor Statt gefundenem Glühen mit gleich viel oder der doppelten Menge bafifchen kohlenftofffauren Kali's mit Salzfäure eine Auflöfung geben, welche mit Galläpfeltinctur einen rothbraunen und mit blaufaurem Eifenkali einen gelbbraunen Niederfchlag geben, und dadurch die Gegenwart des Titanoxyds zur Genüge beweifen würden. Sollte fich jedoch das Arfenikmetall im Zuftande der Säure dabey befinden, fo müfste man jenen Rückftand entweder auf lebhaft glühende Kohlen werfen, wo der hierbey ebenfalls entftehende weifse knoblauchartige Dampf die Gegenwart der Arfenikfäure darthun würde; oder man müfste den Rückftand mit Waffer ausziehen, die entftandene Löfung mit Natron neutralifiren und fo lange einen Strom von Schwefelwafferftoffgas hindurchftreichen laffen, bis ein gelbes Pulver von Schwefelarfenik entftünde. War hingegen der Rückftand ftark falzig fchmeckend und gelblich gefärbt, und wurde folcher beym Berühren mit einigen Tropfen Salzfäure und nachmahligem Zufatz von reinem blaufauren Eifenkali ftark blau gefärbt, fo kann man fich von der Gegenwart einer mit Salpeter

gekochten Schwefelsäure versichert halten, besonders wenn etwas einer solchen Säure mit Aetzammonium versetzt einen flockigen Niederschlag von Alaunerde und etwas Eisenoxyd liefert.

Die zweyte Verunreinigung, die einer rectificirten Schwefelsäure durch brennliche Körper, wird sich daraus erkennen lassen, wenn eine dunkel gefärbte und vielleicht selbst etwas schwefelig riechende Schwefelsäure beym Verdampfen weder einen salzigen, noch bleyischen oder noch andern Rückstand läſst. Der Bleygehalt überhaupt bey einer Schwefelsäure läſst sich auch durch Neutralisirung einer hinreichenden Portion Säure mit Aetzammonium, so daſs etwas weniges Säure überschüssig dabey ist, und durch den beym Zusatz von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser oder Wasserstoffschwefelammonium (Schwefelammonium) entstehenden schwarzen Niederschlag von hydrothionsaurem oder schwefelwasserstoffhaltigem Bley entdecken.

b) Von der Salpetersäure.

(Stickstoffsäure. Salpetergeist. Septische Säure. Scheidewasser. *Acidum nitricum. Acidum azoticum. Spiritus nitri. Acidum septicum. Aqua fortis.*)

§. 188.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die Salpetersäure zu bereiten, scheint Raymund Lull im Anfange der zweyten Hälfte des 13ten Jahrhunderts zuerst gekannt zu haben. Er stellte sie durchs Erhitzen eines Gemenges aus Salpeter und Thon dar.

M. s. dessen *Testamentum*, Cap. LXII. bey Manget *bibliotheca chemica curiosa*, B. I. S. 745. *aqua fortis*, *aqua calcinativa*.

Basilius Valentinus verbesserte nicht nur dieses Verfahren, die Salpetersäure zu bereiten, sondern beschrieb es auch deutlicher, lehrte ferner sie auch durch Vitriol aus dem Salpeter austreiben, und gab ihr den Namen Salpeterwasser, der erst in der Folge mit dem Namen Scheidewasser, *Aqua fortis*, Salpeterspiritus, vertauscht wurde.

M. s. d. Schrift: Letztes Testament, Th. IV. S. 227. und Offenbarung der geheimen Handgriffe, S. 1.

Der berühmte Glauber endlich entdeckte in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts, sie durch das Vitriolöl im rauchenden Zustande abzuscheiden, in welchem Zustande sie nach ihrem Erfinder den Namen Glauber's rauchender Salpetergeist (*Spiritus nitri fumans Glauberi*) erhielt.

M. s. hierüber Boerhaave *Elementa chemiae* L. II. proc. CXXXIV. S. 394, und Gmelin's Geschichte der Chemie 1. Bd. S. 628. Anmerk. *m.*

Bernhardt erläuterte 1755 diese Processe, die Salpetersäure zu bereiten, besser, und gab zuerst Anleitung, sie fabrikmäßsig zu bereiten.

M. s. dessen chymische Versuche und Erfahrungen. Leipzig, 1755. 8.

Um die käufliche, auf eigenen Fabriken bereitete, Salpetersäure von der sie immer verunreinigenden Salzsäure und Schwefelsäure zu gewissen chemischen Zwecken zu reinigen, bediente man sich des Abziehens über Silber und Baryt mit dem besten Erfolge. Da jedoch diese Reinigung etwas kostspielig ist, so glaubte sie Vauquelin 1799 etwas vortheilhafter zu machen, wenn er das Abziehen über Bleyglätte zu dem Ende vorschlug.

M. s. dessen Abhandlung: Anleitung zur chemischen Analyse der Fossilien, im 3ten Bande von Scherer's Journal der Chemie, S. 417.

In demselben Jahre beschrieb Engelhardt aus Zürich ein etwas bestimmteres und verbessertes Verfahren,

ren, wodurch die Schwierigkeiten und die Gefahren, welche durch die ſich häufig entwickelnden Dämpfe der ſalpetrigen Säure bey der Bereitung der rauchenden Salpeterſäure herbeygeführt wurden, beſeitigt werden ſollten. Die Verbeſſerung beſtand beſonders in der Anwendung einer tubulirten Retorte, in deren Oeffnung 2 Glasröhren auf eine beſondere Art angebracht waren. Dieſer Apparat iſt jedoch für gewöhnliche Apotheker zu weitläufig, und auch ſpäterhin für ganz unnöthig befunden worden.

M. ſ. hierüber das Journal der Pharmacie, 6. Bd. S. 74.

Lichtenberg zeigte 1800, daſs das Verfahren Vauquelin's, die Salpeterſäure durch Rectification über Bleyglätte von Schwefelſäure und Salzſäure zu reinigen, nicht hinreichend ſey, indem die Salzſäure dadurch nicht rein abgeſchieden werde. Zur vortheilhafteſten Darſtellung einer beſonders von Salzſäure freyen Salpeterſäure ſchlug er die Anwendung des eigends dazu durch ſalpeterſaures Silber vorher gereinigten Salpeters vor. 1803 beſtätigte derſelbe die Richtigkeit und Vortheilhaftigkeit ſeiner frühern Angaben und Vorſchläge, und zeigte zugleich, daſs ein gröſserer Zuſatz von Schwefelſäure, als der bis vorhin gebräuchliche von 1 Theile Schwefelſäure auf 2 Theile Salpeter, vortheilhafter und zur Erlangung von mehrerer und ſtärkerer Salpeterſäure dienlicher ſey. Er bediente ſich zur Zerlegung von 24 Theilen Salpeter 14 Theile Schwefelſäure.

M. ſ. h. das Berliniſche Jahrbuch für 1800, S. 30—35, und das allgemeine Journal der Chemie, 10ter Bd. 1803. S. 404—411.

Süerſen endlich verbeſſerte 1805 die Bereitung der rauchenden Salpeterſäure dadurch weſentlich, daſs er durch Verſuche und Berechnungen ein beſſeres Verhältniſs des Zuſatzes der Schwefelſäure zum Salpeter ausmittelte, durch deſſen Anwendung nicht nur eine weit gröſsere Menge Salpeterſäure aus gleichen Mengen

Salpeter, als bey Anwendung des gewöhnlichen Verhältnisses erhalten wird, sondern auch die Destillation weit leichter und schneller vor sich geht, die erhaltene Salpetersäure weit weniger salpetrige Säure enthält, daher weniger gelb oder röthlich, als die auf die ältere Art erhaltene aussieht, und auch die Destillation durch die geringere Anwesenheit derselben gefahrloser wird. Nach jenem Verhältnisse bedürfen 96 Theile Salpeter zur vollkommenen Ausscheidung der Säure 60$\frac{1}{7}$ Theile Schwefelsäure von 1,860 Eigenschwere, und liefern 8 und mehrere Theile Salpetersäure mehr als bey Anwendung von 48 Theilen Schwefelsäure, die bey dem ältern Verfahren zersetzt wurden und gasförmig entwichen.

M. s. hierüber das neue allgemeine Journal der Chemie, 4. Bd. Berlin 1805. S. 188—196, und Bucholz Almanach für Scheidekünstler auf das J. 1806. S. 80—83.

1812 machte Bucholz die interessante Entdeckung, dass bey der Ausscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter nach dem angeführten Süersen'schen Verhältnisse, unter Anwendung der nordhäuser Schwefelsäure, sich durch Zersetzung eines Antheils der ausgeschiedenen Salpetersäure eine große Menge Sauerstoffgas entwickele.

M. s. Bucholz Almanach für Scheidekünstler und Apotheker, 1813. S. 141.

Döbereiner, durch vorstehende Erfahrung aufgemuntert, suchte die Ursache davon durch eine Reihe von Versuchen 1814 zu erforschen; wobey er unter andern folgende Resultate fand. 1) Die Salpetersäure vermischt sich unter starker Erhitzung mit der nordhäuser Schwefelsäure, und die entstandene Mischung entbindet beym Erhitzen salpetrige Säure und Sauerstoffgas; 2) unter gleicher Behandlung mit englischer Schwefelsäure erfolgt keine Zerlegung der Salpetersäure; 3) die Zerlegung der Salpetersäure unter den angeführten Umständen hat ihren Grund in dem Mangel derjenigen Por-

tion Waſſer, welche die Salpeterſäure zu ihrem feſten Beſtehen bedarf; 4) in dem Zuſatz des 10ten Theils Waſſer zu der, zur Ausſcheidung der Salpeterſäure anzuwendenden Schwefelſäure glaubt Döbereiner das Mittel gefunden zu haben, die bey der Deſtillation der Salpeterſäure Statt findende Zerlegung möglichſt zu verhüten.

M. ſ. Schweigger's Journal, B. 8. S. 239. Trommsdorff's Journal, Band 23. St. 2. S. 49.

§. 189.

Bereitungsart der gewöhnlichen käuflichen Salpeterſäure.

Ohngeachtet wohl nie, oder doch höchſt ſelten, ein Pharmaceut oder Chemiker ſich die gemeine käufliche, um einen billigen Preis zu erhaltende, Salpeterſäure ſelbſt bereiten wird, ſo gewährt es doch vielleicht Intereſſe, das Verfahren, ſolche darzuſtellen, in etwas zu kennen, weshalb es hier kurz angeführt ſtehen mag.

Die Scheidewaſſerbrenner vermiſchen dazu gewöhnlichen rohen Salpeter mit gemeinem, vorher bis zur Röthe gebrannten, Eiſenvitriol, füllen mit dieſem Gemenge eine mit Thon und Lehm beſchlagene irdene Retorte an, legen eine Vorlage, in welcher ſich eine beſtimmte Menge Waſſer befindet, vor, und geben nach deren gehöriger Anlutirung ein ſteigendes Reverberirfeuer, ſo lange als die Vorlage noch durch die übergehenden Dämpfe der Salpeterſäure warm wird. Dieſe Dämpfe werden von dem vorgeſchlagenen Waſſer eingeſogen, und bilden nun dadurch das ſogenannte doppelte Scheidewaſſer (*Aqua fortis duplex*), oder, wenn doppelt ſo viel Waſſer vorgeſchlagen wurde, das einfache Scheidewaſſer (*Aqua fortis ſimplex*), das jetzt gröſstentheils durch bloſse Vermiſchung gleicher Theile des doppelten Scheidewaſſers und Waſſers von den Laboranten gemacht wird.

Die auf dieſe Art gewonnene Salpeterſäure iſt immer mit Salzſäure und Schwefelſäure verunreinigt, und

bedarf daher vor ihrer Anwendung zu gewissen chemischen Zwecken einer Reinigung von diesen Beymischungen.

§. 190.

Reinigung der käuflichen Salpetersäure von denen sie verunreinigenden Säuren, als Salzsäure und Schwefelsäure.

Um die gewöhnliche käufliche Salpetersäure von ihren gewöhnlichen Verunreinigungen durch Salzsäure und Schwefelsäure zu befreyen, verfährt man am besten folgender Maassen: In eine geräumige Glasflasche oder Kolben gebe man die zu reinigende Salpetersäure, und setze allmählig eine Auflösung von salpetersaurem Silber, die dazu auch etwas kupferhaltig seyn kann, so lange hinzu, als sich noch weisse geronnener Milch ähnliche Flocken absondern; hierauf lasse man diese Flocken ruhig absetzen, giesse die klare überstehende Säure vom Niederschlage ab, und hebe diesen zur Absonderung des Silbers auf die §. 36. angeführte Art auf. Zu der klaren von der Salzsäure geschiedenen Salpetersäure setze man jetzt zur Absonderung der Schwefelsäure so lange eine Auflösung von salpetersaurem Baryt hinzu, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erfolgt, lasse solchen sich durch Ruhe ebenfalls absondern, und gebe hierauf die abgeklärte Säure durch den Tubulus in eine nur bis zu $\frac{3}{4}$ davon gefüllt werdende Tubulatretorte, oder, in deren Ermangelung, durch einen langen gekrümmten Trichter in eine gewöhnliche gute eben so grosse Retorte, füge eine doppelt so grosse Vorlage durch einen guten Kütt aus gebranntem Gyps, Mehlkleister und dergl. an, und ziehe aus der ins Sandbad gehörig tief bis an den Hals eingelegten Retorte durch ein behutsam regiertes Feuer sämmtliche Säure über, die man jetzt von noch einem Hinterhalte von jenen Säuren völlig rein finden wird. Um einem, bey einem zu schnellen Erhitzen, und bey einem möglicher Weise zu häufigen Entwickeln von salpetriger Säure,

und bey einer zu grofsen Ausdehnung der atmofphärifchen Luft der Gefäfse, möglichen Zerfpringen der Deftillirgefäfse, oder Auseinandertreiben des Lutums zu begegnen, ift es zur Vorficht gut, eine kleine Glasröhre, deren Durchmeffer nur $\frac{1}{4}$ Linie ftark zu feyn braucht, zwifchen den Fugen einzukütten, welche den fich entwickelt habenden Dünften und der atmofphärifchen Luft den nöthigen Ausgang verftatten wird.

§. 191.

Beftes Verfahren, die reine concentrirte oder rauchende Salpeterfäure darzuftellen.

Die concentrirte oder rauchende Salpeterfäure (*Acidum nitricum concentratum* f. *fumans*) wird nach Süerfen's und Lichtenberg's Anleitung folgender Maafsen dargeftellt: In eine Tubulatretorte, die von den darin zu behandelnden Subftanzen nur zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird, gebe man 96 Theile (96 Unzen) eines von Salzfäure durchs Verfetzen im aufgelöften Zuftande mit fo viel falpeterfaurem Silber, als zur Abfcheidung derfelben nöthig, gehöriges Filtriren und Kryftallifiren auf die gehörigen Orts angeführte Art gereinigten Salpeters in ganzen Kryftallen, giefse hierauf 60$\frac{1}{7}$ Theile (60$\frac{1}{7}$ Unzen) Schwefelfäure, am beften und vortheilhafteften englifche oder von der flüchtigen wafferleeren Schwefelfäure, gereinigte nordhäufer Schwefelfäure von 1,850 bis 1,860 Eigenfchwere durch den Tubulus hinzu, lege die Retorte ins Sandbad bis an den Hals ein, füge eine geräumige, 2 bis 3 Mahl gröfsere Vorlage als die Retorte, mit einem guten Kütt aus gebranntem Gyps und Mehlkleifter, oder aus Leinölfirnifs und weifsem Bolus auf Papier oder Leinwand geftrichen an, kütte zum freyen Ausgang fich möglicher Weife entwickelnder falpetrigfaurer Dämpfe und Gasarten, und der durch die Wärme ausgedehnt werdenden atmofphärifchen Luft der Gefäfse, ein dünnes einfaches Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ Linie

Durchmesser mit in die Fugen ein. Alsdann gebe man nach erfolgter Austrocknung des Lutums und Statt gefundener Festbindung des Stöpsels des Tubulus behutsames, allmählig bis zum lebhaften Destilliren des Inhalts zu verstärkendes Kohlenfeuer, erhalte das Feuer bey dieser Temperatur so lange, bis der Inhalt der Retorte fest zu werden anfängt, worauf es allmählig immer mehr zu verstärken ist, und zwar so lange, als noch Tropfen in die Vorlage übergehn. Nach völligem Erkalten der Gefäſse nehme man das Lutum mit Behutsamkeit ab, damit nichts davon in die destillirte Säure falle und sie verunreinige, fülle sie auf reine gläserne mit wohleingeschliffenen Glasstöpseln versehene Flaschen, und hebe den Rückstand in der Retorte zu irgend einem schicklichen pharmaceutischen Gebrauche auf. Auf diese Art wird man gegen 60 Theile (60 Unzen) reine rauchende Salpetersäure von 1,550 bis 1,554 Eigenschwere ohne alle Gefahr erhalten.

Zu bemerken ist es übrigens, daſs, wenn man sich eines Kütts aus Leinölfirniſs zum Lutiren bedient, man nicht nöthig hat, auf dessen Austrocknen zu warten, sondern gleich nach dessen Anwendung die Destillation anfangen kann; ferner daſs, wenn man sich aus Mangel einer Tubulatretorte einer gewöhnlichen bedienen muſs, es nöthig wird, die Schwefelsäure auf den Salpeter zur Verhütung der Verunreinigung des Retortenhalses durch einen gekrümmten bis in den Bauch der Retorte reichenden Trichter, zu geben, und denselben vorher wohl abtröpfeln zu lassen, damit auch von dieser Seite die Verunreinigung des Retortenhalses verhindert werde; welcher Zweck auch dadurch erreicht werden kann, wenn man ein schmales Streifchen Papier in der Richtung, in welcher man die Röhre des Trichters herauszieht, in den Retortenhals einschiebt. Kommt es bey der Darstellung der concentrirten Salpetersäure nicht darauf an, ob man eine etwas schwächere Säure gewinne, so kann man mit gröſserem Vortheile und mit

Vermeidung der Zerſetzung eines groſsen Theils der Salpeterſäure in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas, die Salpeterſäure gewinnen, welches bey dem gewöhnlichen Verfahren nach der eben angeführten Vorſchrift nicht der Fall iſt, wenn man zu 9 Theilen der zur Zerſetzung anzuwendenden Schwefelſäure jedes Mahl 1 Theil Waſſer vor dem Zuſetzen zum Salpeter behutſam miſcht, übrigens wie oben angeführt deſtillirt.

§. 192.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausſcheidung der gemeinen Salpeterſäure durch die Laboranten, bey der Rectification oder Reinigung dieſer Salpeterſäure von beygemiſchter Salzſäure und Schwefelſäure, und bey der Ausſcheidung der rauchenden Salpeterſäure.

Der Vorgang bey der Ausſcheidung der Salpeterſäure aus dem Salpeter iſt folgender: Wenn das Gemiſch aus ſchwefelſaurem Eiſen und ſalpeterſaurem Kali ſo weit erwärmt wird, daſs die Schwefelſäure auf die oben §. 183. angeführte Weiſe durch die Wärme ſich zu entwickeln anfängt, ſo wirft ſie ſich ſogleich auf das Kali des ſalpeterſauren Kali's, und bildet damit ſchwefelſaures Kali, die Salpeterſäure wird dadurch frey und geht mit dem Eiſenoxyde eine Verbindung ein; dieſe Verbindung wird jedoch ſchon durch die bey der Arbeit Statt findende Hitze aufgehoben, die Salpeterſäure geht dampfförmig über, und verdichtet ſich nun in das vorgeſchlagene Waſſer zur flüſſigen Salpeterſäure. Weil aber der zur Ausſcheidung der Säure angewendete Salpeter ſalzſaures Kali enthält, deſſen Säure durch die Schwefelſäure auch mit ausgeſchieden wird, und weil gröſstentheils ein zu groſser Zuſatz von Eiſenvitriol zur Zerlegung des Salpeters genommen, auch die Deſtillation zu weit getrieben wird, ſo enthält ſie auch Salzſäure und Schwefelſäure. Der Rückſtand in der Retorte beſteht ſonach aus rothem Eiſenoxyde und ſchwefelſau-

rem Kali. Letzteres wird, durchs Auslaugen von ersterem geschieden, durchs Krystallisiren rein dargestellt; da aber das zur Ausscheidung der Salpetersäure angewendete schwefelsaure Eisen nicht nur kupferoxyd-, sondern auch zinkoxydhaltig ist, so ist auch nicht selten das rückständige Eisenoxyd nicht rein davon, und das schwefelsaure Kali bildet oft mit dem Zinkoxyde eine dreyfache Verbindung, die nachtheilige, Brechen erregende Wirkungen äufsert, und es darf folglich ein solches schwefelsaures Kali nicht als ein Arzneymittel in den Apotheken aufbewahrt werden.

Der Vorgang bey der Reinigung der gemeinen Salpetersäure von Salzsäure und Schwefelsäure ist folgender: Durch das zugesetzte salpetersaure Silber erfolgt die Abscheidung der Salzsäure, indem sich diese mit dem Silber zum fast unauflöslichen oder höchst schwer auflöslichen salzsauren Silber vereinigt; durch das zugesetzte salpetersaure Baryt erfolgt die Ausscheidung der Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Baryt des salpetersauren Baryts zum höchst schwer oder unauflöslichen schwefelsauren Baryt verbindet. Die Minima dieser Niederschläge, welche in der grofsen Menge freyer Säure aufgelöst bleiben, werden durch die Rectification der Säure völlig abgeschieden, und bleiben wegen ihrer Feuerbeständigkeit in der Retorte zurück.

Der Vorgang bey der Ausscheidung der rauchenden Salpetersäure ist folgender: Wenn das salpetersaure Kali mit so viel concentrirter Schwefelsäure, als das im salpetersauren Kali befindliche Kali zur Neutralisirung erfordert, in Berührung gebracht und einer hinreichenden Hitze ausgesetzt wird, welches erstere nach Richter's Bestimmung bey Anwendung von 96 Theilen salpetersaurem Kali und 43 Theilen Schwefelsäure von 1,860 Eigenschwere der Fall ist; so tritt die Schwefelsäure an das Kali des salpetersauren Kali's, und bildet damit schwefelsaures Kali, und die dadurch frey gewordene Salpetersäure geht durch die angewendete Wär-

me zu Dampf ausgedehnt in die Vorlage über, und verdichtet sich daselbst zur flüssigen Salpetersäure. Bey dieser Behandlung werden aber die zuletzt verflüchtigten Theile der ausgeschiedenen Salpetersäure durch die immer dicker oder fester werdende Salzmasse von gebildetem schwefelsauren Kali immer mehr eingeschlossen, und verhindert, durch eine gleiche Wärme, wie die anfängliche war, zu entweichen, so dass eine immer stärkere Hitze, zuletzt Glühhitze, zu ihrer Verflüchtigung nöthig wird, durch deren Einwirkung sie eine mehr oder weniger starke Zerlegung erleiden, und als Sauerstoffgas und salpetrige Säure entweichen; wodurch nicht nur ein Verlust von Säure, sondern auch eine zu grosse Anschwängerung der zuerst übergegangenen Salpetersäure mit rothen Dämpfen der salpetrigen Säure bewirkt wird. Wird aber nach Süersen noch ein Zusatz von 0,40 Schwefelsäure mehr als zur Sättigung des Kali im salpetersauren Kali erforderlich, zur Ausscheidung der Salpetersäure angewendet, welches bey der angeführten Menge $17\frac{1}{5}$ Theile beträgt, so wird nicht nur durch die grössere Vermehrung der Berührungspunkte des salpetersauren Kali mit der Schwefelsäure, oder nach Berthollet durch die Vermehrung der chemischen Masse die Ausscheidung der Salpetersäure, sondern auch die Entwickelung aus der Salzmasse durch die Wärme dadurch erleichtert, dass die überschüssige Menge Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Kali eine leicht auflösliche und daher flüssig bleibende Salzmasse von saurem schwefelsauren Kali bildet, aus welcher die Salpetersäure vollständiger und bey einem geringern Hitzegrade ausgeschieden, folglich weniger dabey zerlegt wird. War bey der Ausscheidung der Salpetersäure nur so viel Schwefelsäure angewendet worden, als eben zur Sättigung des Kali im angewendeten salpetersauren Kali hinreichte, und die Erhitzung bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure angewendet worden, so bleibt reines neutrales schwefelsaures Kali zurück; war

hingegen, wie im vorliegenden Verfahren, ein groſser Ueberſchuſs von Schwefelſäure zu den angeführten Zwecken angewendet worden, ſo bleibt ein Rückſtand von ſaurem ſchwefelſauren Kali. Da jedoch ſelbſt nach den beſſeren Miſchungsverhältniſſen von Süerſen theils durch den Einfluſs der Hitze, theils aus Mangel eines gewiſſen Antheils zum Feſtſtehen des der Salpeterſäure nöthigen Waſſers dennoch eine anſehnliche Menge Salpeterſäure in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas zerlegt wird; ſo wird der angeführte Zuſatz einer kleinen Menge Waſſer dadurch nützlich, daſs er dieſe Entmiſchung verhindert und zur Gewinnung einer gröſseren Menge Säure Veranlaſſung giebt.

§. 193.

Beſchreibung der Eigenſchaften der reinen concentrirten Salpeterſäure.

Im reinen concentrirten Zuſtande iſt die Salpeterſäure tropfbar flüſſig, durchſichtig und farbenlos wie Waſſer. Ihre Eigenſchwere beträgt 1,554. Sie ſtöſst weiſse erſtickende Nebel aus, beſitzt einen höchſt ſauren Geſchmack und eigenthümlich ſtarken Geruch. Sie iſt höchſt ätzend und wirkt heftig zerſtörend auf die organiſchen Stoffe, indem ſie dieſelben ſäuert; und enthalten ſie Stick- oder Salpeterſtoff in ihrer Miſchung, ſo veranlaſst ſie die Bildung einer beſondern, ſauer und bitter ſchmeckenden und gelbgefärbten Subſtanz, das Welter'ſche Amer, oder die Fourcroy'ſche Gelbſäure, und in dieſem Erfolge liegt die Urſache, daſs die thieriſchen Stoffe durch Salpeterſäure ſämmtlich gelb gefärbt werden. Nach Fourcroy läſst ſie ſich durch hohe künſtliche Kälte in Kryſtallen oder in Form einer butterartigen Maſſe geronnen darſtellen. Bey 90 Grad Reaumur verflüchtigt ſie ſich ohne zerlegt zu werden; aber beym Durchleiten in Dampfform durch weiſsglühende gläſerne Röhren wird ſie in ihre Beſtandtheile zer-

legt. Durch die Einwirkung der Sonnenſtrahlen wird ſie unvollkommen zerlegt und Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure daraus entwickelt, wodurch eine waſſerklare Säure oft röthlich gelb gefärbt wird und die Eigenſchaft erlangt, röthlich gelbe Dämpfe auszuſtoſsen. Zum Waſſer beſitzt ſie eine ſo groſse Verwandtſchaft, daſs es unmöglich iſt, ſie waſſerfrey darzuſtellen, und daſs ſie auch das Waſſer aus der Luft begierig anzieht. Der Salpeterſäure wird faſt von allen einfachen den Sauerſtoff anziehenden Stoffen, als Phosphor, Schwefel und vielen Metallen, Sauerſtoff entzogen, wobey heftige Erhitzungen und oft Erſcheinungen von wahrem Verbrennen und verpuffendes Geräuſch Statt finden. Iſt die Entziehung des Sauerſtoffs der Salpeterſäure vollkommen, ſo tritt ihre Grundlage, der Salpeterſtoff, gasförmig aus, und iſt ſie unvollkommen, ſo entwickelt ſie ſich als Salpetergas oder oxydirtes Stickſtoffgas. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet ſie ſich zu einer Reihe von Salzen, die ſich dadurch auszeichnen, daſs ſie im Glühen Sauerſtoffgas fahren laſſen, mit Schwefelſäure übergoſſen Salpeterſäure entwickeln laſſen, und mit oxydirbaren oder verbrennlichen Körpern der Glühhitze ausgeſetzt, deren Verbrennen auf eine ſehr lebhafte mit Verpuffen begleitete Art befördern. Sie ſoll nach Cavendiſh in 100 Theilen 75 Theile Sauerſtoff und 25 Theile Salpeterſtoff oder Stickſtoff enthalten. Inzwiſchen enthält die ſtärkſte Salpeterſäure, die man bis jetzt hat darſtellen können, beynahe noch 9½ Procent Waſſer.

Noch iſt eine Eigenſchaft der reinen concentrirten Salpeterſäure zu erwähnen, nämlich die, daſs ſie eine gewiſſe Menge ſalpetriger Säure aufnimmt, und davon nicht nur röthlich gelb wird, ſondern auch das Vermögen erhält, röthliche oder gelbe Dämpfe auszuſtoſsen, welche den Raum über der Säure in der Flaſche, worin eine ſolche Säure aufbewahrt wird, anfüllen und eben ſo färben. Von einer gleichen Beſchaffenheit iſt die

Säure, welche auf die §. 191. angeführte Weiſe gewonnen wird. Um ſie von der ſalpetrigen Säure zu befreyen, ſo gebe man ſie in eine ſaubere Retorte und erhitze ſie ſo lange, als noch röthliche Nebel übergehen; der Rückſtand in der Retorte iſt ganz waſſerklar und die reinſte Säure von den angeführten Eigenſchaften. Wenn man die röthlich gelbe Salpeterſäure mit Waſſer allmählig vermiſcht, ſo erhitzt ſie ſich wie die waſſerklare, und ſtöſst noch häuſiger röthliche Dämpfe aus als zuvor; dabey wird ſie zuerſt grün, bey mehr zugeſetztem Waſſer blau, und endlich verſchwindet alle Farbe. Uebrigens beſitzt ſie die angeführten Eigenſchaften der weiſsen, farbenloſen.

§. 194.

Prüfung der Salpeterſäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die gewöhnlichen und möglichen Verunreinigungen der Salpeterſäure ſind die durch Salzſäure, Schwefelſäure und durch Waſſer, wodurch im letztern Falle die Säure zu verdünnt und geſchwächt wird.

Die Verunreinigung durch Salzſäure wird das Hinzutröpfeln einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber zu etwas der zu prüfenden mit 6 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer verdünnten Salpeterſäure, durch einen weiſsen geronnener Milch ähnlichen Niederſchlag von ſalzſaurem Silber entdecken laſſen; die durch Schwefelſäure wird ein Zuſatz von ſalpeterſaurem Baryt zu der auf beſagte Weiſe verdünnten Salpeterſäure durch einen ſich dabey bildenden Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt darthun. Was aber die Beymiſchung einer groſsen Portion Waſſer anbelangt, ſo wird man dieſe, durch ein ſich bey der Prüfung zeigendes bedeutend geringeres ſpecifiſches Gewicht oder durch die bedeutend geringere Fähigkeit, eine beſtimmte Menge einer Salzbaſe, die von einer gleichen Menge ſtarker Salpeterſäure geſättigt wird, zu neutraliſiren, entdecken können.

Sollte man auch veranlaſst werden, die Salpeterſäure auf Eiſenoxydgehalt zu prüfen, ſo kann dieſes leicht dadurch geſchehen, daſs man eine Portion davon mit Ammonium bis zum Hervorſtechen einer nur geringen Menge Säure ſättigt, hierauf einige Tropfen einer Auflöſung von blauſaurem Eiſenkali hinzufügt: ein merklich blauer Niederſchlag von blauſaurem Eiſenoxyde wird über den Eiſengehalt der geprüften Säure keinen Zweifel mehr übrig laſſen.

c) Von der Phosphorſäure.

(Vollkommene Phosphorſäure. Knochenſäure. *Acidum phosphoricum. Acidum phosphori. Acidum phosphori perſectum. Acidum oſſium.*)

§. 195.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Bald nach der Entdeckung des Phosphors gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts ſcheint Boyle ſchon die durchs Verbrennen des Phosphors ſich bildende Phosphorſäure und mehrere ihrer auflöſenden Eigenſchaften auf andere Körper gekannt zu haben; jedoch ohne daſs ſie damahls zur allgemeinen Kenntniſs gekommen wäre.

M. ſ. hierüber Gmelin's Geſchichte der Chemie, 2ter Band S. 86, und *Experiments discovering a ſtrange ſubtility of parts in the glacial noctiluca*, Sect. X. Works, B. IV. S. 81.

Erſt 1712 ſcheint ſie durch Homberg, der ſie auf dieſelbe Weiſe bereiten lehrte, bekannter geworden zu ſeyn.

M. ſ. hierüber in den anatomiſchen, chemiſchen und botaniſchen Abhandlungen der franzöſiſchen Akademie B. IV. S. 81—95, und Crell's neues chemiſches Archiv B. I. S. 70 und ſo ferner 91 und folg., auch Wiegleb's Geſchichte der Chemie, 1. Band 2. Theil S. 144 und folg.

1740 war Markgraf bemüht, die Phosphorsäure aus dem Harnsalze, einer Verbindung von Phosphorsäure, Ammonium und Natron, die er noch nicht kannte, und bey der er bloss Ammonium mit der Säure in Verbindung glaubte, durchs Verjagen des Ammoniums in der Hitze darzustellen.

M. s. hierüber die Abhandlungen der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom J. 1746.

1769 wurde durch Scheele die Phosphorsäure in den thierischen Knochen in Verbindung mit dem Kalke entdeckt, aber nicht durch ihn selbst bekannt gemacht; daher es eine Zeitlang zweifelhaft blieb, wer der eigentliche Erfinder sey, ob er, oder Gahn, da sich dieser als den Erfinder der Zerlegung der Knochen und der Abscheidung der Säure daraus späterhin öffentlich angab; bis endlich Erhardt bewies, dass Scheele in einem Briefe an Gahn ihm diese Entdeckung mitgetheilt habe. Das entdeckte, späterhin verbesserte und 1775 bekannt gemachte Verfahren bestand darin, die weiss gebrannten Knochen in Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Sättigung aufzulösen, zu der Auflösung Schwefelsäure zu giessen, so lange als noch ein Niederschlag entstände, alsdann die Flüssigkeiten auf schickliche Art vom entstandenen schwefelsauren Kalke zu trennen, zu verdunsten und die abgeschiedene Säure durch schickliche Handgriffe rein darzustellen.

M. s. hierüber Torbern Bergmann's Anmerkung zu Scheffer's chemischen Vorlesungen S. 292 und S. 367 f.; Scheele physische und chemische Werke B. II. S. 17 f.; die *medic. Commentar.* einer Gesellschaft Aerzte in Edinburg, Altenburg 1776. T. III. St. I. S. 97 f.; Erhardt in dessen Beyträgen zur Naturkunde und den damit verwandten Wissenschaften B. 1. S. 77 f.; Hannöverisches Magazin 1780. St. 7. und endlich v. Crell's chemisches Journal Th. I. S. 23 u. f. f.

1777 machte Nicolaus das Verfahren, welches anfangs Mehreren nicht hatte gelingen wollen, die Phosphorsäure aus den Knochen bloss mit Schwefelsäure zu

ſcheiden, ausführlich bekannt; doch ſchrieb er dazu bloſs ſchwarz gebrannte Knochen anzuwenden und auf 2 Theile Knochen 1 Theil concentrirte Schwefelſäure zu nehmen, vor.

M. ſ. Rozier's *obſervat.* T. XII. 1778. Vol. II. pag. 449.

1781 gab Wiegleb zuerſt die Veranlaſſung zur leichtern und beſſern Reinigung der aus den Knochen durch Schwefelſäure geſchiedenen Phosphorſäure von ſchwefelſaurem und phosphorſaurem Kalke, welches dieſe nach dem dahinnigen Verfahren ausgeſchiedene Phosphorſäure noch immer enthält, indem er vorſchlug, ſolche mit kohlenſtofffaurem Ammonium zu ſättigen, die ſich hierdurch abſondernde Kalkverbindung durchs Filtriren abzuſcheiden, hierauf das entſtandene flüſſige phosphorſaure Ammonium zur Trockne zu vèrdunſten, durchs Glühen das Ammonium von der Phosphorſäure zu trennen, und die letztere rein darzuſtellen.

M. ſ. hierüber Crell's neueſte Entdeckungen in der Chemie, Th. II. S. 5 ff.

Mehrere Chemiker, als Dollfuſs, Richter, Hagen, Struve, Schiller, Trommsdorff, Fiſcher u. ſ. f., gaben hierauf verſchiedene Verfahrungsarten, die aus den Knochen geſchiedene Phosphorſäure von dem ſie verunreinigenden ſchwefelſauren und phosphorſauren Kalke zu reinigen; jedoch waren dieſe theils zu weitläufig, theils lieferten ſie doch keine von ſchwefelſaurem Kalk ganz reine Säure, ſelbſt die von Struve gegebene nicht, zu Folge welcher die zur Syrupsconſiſtenz verdickte Säure mit Weingeiſt zur Abſonderung des ſchwefelſauren Kalks verſetzt wird. Obwohl nun dieſes von einigen andern Chemikern angewendet wurde, ſo blieb das Wiegleb'ſche Verfahren immer noch das beſſere, daſs ſelbſt daſſelbe auch von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* 1799 mit benutzt und aufgeführt wurde.

M. ſ. hierüber a. e. a. O. S. 75.

Um das Jahr 1799 machten Fourcroy und Vauquelin die interessante Entdeckung des in Säuren leicht auflöslichen sauren phosphorsauren Kalks, welcher selbst dann entstehe, wenn Schwefelsäure in Ueberschuss mit den Knochen in Berührung gesetzt werde, und dass die sich beym Verdunsten der aus den Knochen geschiedenen Phosphorsäure ausscheidenden glänzenden Schuppen, nicht, wie man sonst glaubte, Gyps, sondern dies saure phosphorsaure Kalk wäre, welches durch Aetzammonium und andere reine Alkalien als neutrales phosphorsaures Kalk ausgeschieden werde. Theils durch diese, theils durch andere Erfahrungen geleitet, gaben sie dem Wiegleb'schen Verfahren, die Phosphorsäure aus den Knochen zu scheiden, und die Säure durch kohlenstoffsaures Ammonium zu reinigen, eine grösere Bestimmtheit.

M. s. hierüber das Journal *de la société de Pharmaciens de Paris*, An. V. Tom. I. pag. 64, und die Uebersetzung davon in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, Band 6. St. 2. S. 222 u. f.

Sehr verschieden waren die Meinungen der Chemiker über das beym Ausscheiden der Phosphorsäure aus den Knochen zu wählende Verhältniss der Schwefelsäure zu den Knochen: so schrieb Nicolaus auf 2 Theile gebrannte Knochen 1 Theil Vitriolöl vor.

M. s. Rozier's *observat.* T. XII. 1778. Vol. II. p. 149 u. f.

Fourcroy und Vauquelin gaben auf 5 Theile Knochen 2 Theile Vitriolöl als zur Abscheidung der Säure nöthig an.

M. s. am oben angeführten Ort.

Richter glaubte, in Folge seiner Versuche und Berechnungen, zur Abscheidung der Phosphorsäure aus 5 Theilen gebrannten Knochen 3—4 Theile concentrirte Schwefelsäure nöthig zu haben. Ein Verhältniss,

das

das auch von mehrern andern Scheidekünſtlern als richtig angeſehen wurde.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung im Berliniſchen Jahrbuche für die Pharmacie. 1800. S. 36—59.

Wiegleb, Schrader, Dörfurth, die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica*, und Funke gaben demjenigen Verhältniſſe den Vorzug, welchem zu Folge auf 3 Theile gebrannte Knochen 2 Theile concentrirte Schwefelſäure zur Abſcheidung der Phosphorſäure genommen werden, und wirklich iſt auch dieſes nach meinen eigenen Erfahrungen das beſſere.

M. ſ. Demachy Laborant im Groſsen, II. B. IV. Th. S. 591. Trommsdorff's Journal V. B. II. St. S. 90. *Pharmacopoea boruſſica* 1799. S. 75. Dörfurth's neues deutſches Apothekerbuch, 2. Theil 1ſte Abtheilung, S. 199 d. Not. und Trommsdorff's Journal 16. Band 1. Stück, S. 115 ff.

Noch wurden von mehrern Chemikern Verſuche angeſtellt, auf andern Wegen als den bis jetzt angeführten, beſonders durch doppelte Wahlverwandtſchaft, die Phosphorſäure aus den Knochen zu ſcheiden. Unter ihnen verſuchte vorzüglich von Crell durchs Digeriren mit kohlenſtoffſaurem Ammonium, und Delkeskamp durchs Digeriren mit ſchwefelſaurem Ammonium die gebrannten Knochen zu zerlegen, und die Phosphorſäure an das Ammonium zu binden, aus welchem dann durchs Erhitzen die Säure leicht darzuſtellen geweſen wäre; allein ohne einen hinreichenden Erfolg.

M. ſ. hierüber *Act. Academ. elect. mogunt.* 1778 und 1779. S. 60. Crell's chemiſches Journal Th. II. S. 137, und Crell's chemiſche Annalen 1789. II. B. S. 26.

Noch hat Berzelius 1806 ein Verfahren angegeben, die Phosphorſäure aus den Knochen zu ſcheiden, das aber gewiſs nicht nur umſtändlicher und koſtſpieliger iſt, als das mit Anwendung der Schwefelſäure und kohlenſtoffſauren Ammoniums, ſondern auch keine reine, ſondern bleyhaltige Säure giebt. Zu Folge deſſelben

sollen gebrannte Knochen in Salpetersäure bis zur Sättigung durch Hülfe der Wärme aufgelöst, zu der Auflösung essigsaures Bley, so lange noch ein Niederschlag erfolge und bis die Flüssigkeit süsslich zu schmecken anfange, gegeben, das Ganze hierauf zur völligen Zerlegung des phosphorsauren Kalks einige Stunden digerirt, und der wohlausgewaschene Niederschlag aus phosphorsaurem Bley nach dem Trocknen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts durch das Zehnfache ihres Gewichts Wasser verdünnte Schwefelsäure zur Abscheidung der Phosphorsäure digerirt werden.

M. s. hierüber Benens *Analyse in Afhandlingar en fysik, kemi och mineralogie. Utgifne af* W. Hisinger *och* J. Berzelius, *första delen. Stockholm, trykle hos* Henrick H. Nordström 1806. 8. p. 195, und übersetzt in Gehlen's Journal für Chemie und Physik, 3. B. 1807. S. 34. 35.

Trommsdorff verbesserte 1810 das Verfahren Berzelius unter andern durch Weglassung der Salpetersäure, wodurch es weit praktischer und vortheilhafter wurde, so dass die Phosphorsäure beynahe nur halb so theuer zu stehen kam als bey den vorherigen Verfahrungsarten.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 19. B. 1. St. S. 14—22.

Bucholz überzeugte sich 1811 durch Versuche auch von der Trommsdorff'schen Angabe und fand das Berzelius - Trommsdorff'sche auch im Vergleich mit dem Wiegleb'schen Verfahren weit vortheilhafter, so dass er es als Vorschrift in d. B. gehörigen Orts aufgestellt hat.

Bey Anwendung der bessern dieser Bereitungsarten, der Wiegleb'schen oder Berzelius - Trommsdorff'schen, läst sich wohl eine zu gewissen Zwecken genugsam reine Phosphorsäure darstellen; jedoch ist solche nicht rein genug zu einem innerlichen medicinischen und rein chemischen Gebrauche, zu welchem Be-

hufe sie durch Oxydation des reinen Phosphors gewonnen werden muſs.

Dieſen Zweck erreicht man auf mehrfache Weiſe:

1) Durchs Verbrennen des Phosphors unter einer Glasglocke. Dieſe Art Phosphorſäure zu bilden, iſt zwar, wie ſchon oben angeführt worden, die ältere, durch Lavoiſier weſentlich verbeſſerte Methode, die aber ohngeachtet dieſer und mehrerer anderer Verbeſſerungen, die Trommsdorff, Weſtrumb, Göttling und Pelletier vorgeſchlagen haben, dennoch nicht praktiſch für den Apotheker iſt, da ſie weder auf eine kurze, noch vortheilhafte Art Phosphorſäure liefert.

M. ſ. hierüber Lavoiſier in den *Mémoires de l'Academie de Paris* 1780. p. 549, und ebend. 1783. p. 416, überſetzt in Crell's chemiſchen Annalen 1787. I. Band S. 258, und ebendaſelbſt 1789. II. B. S. 68; ferner Trommsdorff's Journal der Pharmacie, I. B. 2. St. S. 95 u. fg. Weſtrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, S. 874. Göttling's praktiſche Vortheile u. ſ. f. II. Samml. S. 126, ebendaſelbſt S. 30 u. ſ. f. und Pelletier in Göttling's Almanach a. d. Jahr 1788. S. 2.

2) Läſst ſich die Oxydation des Phosphors bewerkſtelligen durch Salpeterſäure, wie Lavoiſier zuerſt 1780 dargethan hat. In dieſer Abſicht wird mäſsig concentrirte aus gleichen Theilen rauchender Salpeterſäure und Waſſer gemiſchte Salpeterſäure in einer Tubulatretorte mäſsig erhitzt und allmählig bey Portionen von 10 Gran zerſtückter Phosphor ſo lange hinzugefügt, als ſolcher noch aufgelöſt und in Säure verwandelt wird; hierauf wird zur Verflüchtigung der etwa noch unzerſetzt zugegen ſeyenden Salpeterſäure und der anhängenden ſalpetrigen Säure die Flüſſigkeit hinreichend erhitzt, worauf die Phosphorſäure rein zurückbleibt. Auch dieſes Verfahren iſt nicht völlig praktiſch für den Apotheker; denn es iſt nicht nur ſehr koſtſpielig, ſondern auch nicht ſelten mit groſser Gefahr verknüpft.

Indeſſen läſst ſich doch nach dieſem Verfahren in den Händen eines behutſamen Arbeiters ſehr gut die Phosphorſäure gewinnen und iſt vorzüglich dann mit Nutzen anwendbar, wenn ſie ſchnell bereitet werden ſoll. Auch haben ſie die Herausgeber der preuſsiſchen Pharmacopöe aufgenommen.

M. ſ. hierüber Lavoiſier in den *Mémoires de l'Academie* 1780, und überſetzt in v. Crell's chemiſchen Annalen 1787 1. Band; ferner Trommsdorff's pharmaceutiſche Experimentalchemie 1796. S. 198. XXXVIII.; *Pharmacopoea boruſſica* 1813. S. 81.

3) Läſst ſich die Oxydation des Phosphors bewerkſtelligen durchs Zerflieſsen oder langſame Verbrennen deſſelben an der Luft, indem man ihn an einem dunkeln kühlen Orte auf eine ſchickliche, unten zu beſchreibende, Art der atmoſphäriſchen Luft ausſetzt. Pelletier hat das beſte Verfahren, dieſes zu bewirken, angegeben.

M. ſ. hierüber Pelletier's Abhandlung *ſur les préparations des acides phosphoriques et phosphoreux* in den *Annales de Chimie*, Tom. XIV. p. 113 u. ſ. f.

Da jedoch bey dieſem Zerflieſsen der Phosphor nicht in den Zuſtand der Phosphorſäure, ſondern der phosphorigen oder unvollkommenen Phosphorſäure übergeht, ſo iſt zur Verwandlung derſelben in Phosphorſäure nöthig, ſie noch mit Salpeterſäure zu kochen, wozu Bucholz 1799 eine beſtimmte Vorſchrift gegeben hat.

M. ſ. deſſen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, I. Heft, 1799. S. 69.

Durch Verbindung dieſer letzten beiden Verfahrungsarten läſst ſich die reine Phosphorſäure zum mediciniſchen Gebrauche am ſicherſten und vortheilhafteſten gewinnen, beſonders wenn die Arbeit keine Eile hat.

§. 196.

Beste Darstellungsart der Phosphorsäure aus den Knochen durch Schwefelsäure.

Das beste Verfahren, die Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum*) aus den Knochen rein darzustellen, scheint folgendes zu seyn: Man rühre 2 Theile (2 Pfund) fein gepülverte weiss gebrannte Knochen in einem steinernen wohl glasurirten Topfe oder gläsernen Kolben mit 8 Theilen (8 Pfund) Wasser an, setze hierauf 1 Theil (1 Pfund) reine englische Schwefelsäure, oder durchs Kochen von der wasserleeren Schwefelsäure befreyete nordhäuser Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere hinzu, stelle das etwas erwärmte Gemisch im Sandbade in Digestion, erhalte es darin unter öfterem Umrühren mit einem saubern hölzernen, besser noch gläsernen Spatel, oder in dessen Ermangelung mit einer starken Glasröhre 2 bis 3 Tage, verdünne hierauf das Gemenge mit halb so viel als es beträgt, reinem warmen Wasser, und gebe es auf einen sauberen, vorher nass gemachten Spitzbeutel. Läuft bey etwas Rütteln des Beutels nichts mehr ab, so bringe man den Rückstand wieder in das vorige Gefäss zurück, rühre ihn mit so viel frischem warmen Wasser, dass er damit einen dünnen Brey bildet, wieder an, gebe solchen abermahls auf den Spitzbeutel und verfahre mit dem Rückstande noch einmahl auf gleiche Weise. Die hierdurch erhaltenen sauren Flüssigkeiten gebe man in das vorige Gefäss zurück, oder wenn solches nicht geräumig genug dazu ist, in ein anderes von gleicher Materie, setze nun allmählig, unter beständigem Umrühren, eine filtrirte Auflösung aus 3 Theilen (3 Pfund) essigsaurem Bley (Bleyzucker) in 6 Theilen (6 Pfund) Wasser hinzu, und stelle das Ganze noch 8 bis 12 Stunden in Digestion. Hierauf sondere man die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage von phosphorsaurem Bley durch ruhiges Abgiessen ab, wasche ihn noch 1 bis 2 Mahl mit

Waſſer aus, ſetze ihn hierauf mit 15 Unzen auf die §. 184. angezeigte Art gereinigter Schwefelſäure, die durch 8 Mahl ſo viel reines Waſſer verdünnt worden iſt, 48 Stunden in lebhafte Digeſtion, ſondere alsdann durch ruhiges Abgieſsen die ſaure Flüſſigkeit von dem am Boden liegenden ſchwefelſauren Bleye, und waſche dieſes noch 1 bis 2 Mahl mit ſo viel als die erſte Flüſſigkeit betrug, reinem Waſſer aus. Die ſämmtlich erhaltenen, die Phosphorſäure enthaltenden, Flüſſigkeiten verdunſte man in einem blanken kupfernen Keſſel bis zu 2 Theilen (2 Pfund), doch ſo, daſs die letzten Abwaſchflüſſigkeiten zuerſt bis zur Concentration der erſten ſauren Flüſſigkeit eingedickt werden, gebe ſie hierauf in eine gläſerne Flaſche oder Kolben und ſetze zur Abſonderung eines Hinterhalts von Bley und aufgelöſtem Kupfer ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer allmählig ſo lange hinzu, bis etwas der filtrirten ſauren Flüſſigkeit nicht mehr davon verändert wird, d. h., keinen dunkel gefärbten Niederſchlag oder Veränderung der Farbe mehr bewirkt. Dieſen Zweck wird man durch 2 Theile (2 Pfund) davon ſicher erreichen. Dieſe gereinigte Säure wird nun durchs Filter vom Niederſchlage aus ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Bley und Kupfer getrennt, der Rückſtand noch mit etwas wenigem Waſſer ausgewaſchen, die ſaure Flüſſigkeit in eine Retorte, die davon nur zur Hälfte gefüllt wird, gegeben, bis zur ſtarken Syrupsconſiſtenz eingedickt, hierauf in einem geräumigen nur zur Hälfte davon gefüllt werdenden ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel bey vorſichtig regiertem Feuer noch weiter eingedickt, endlich allmählig in glühenden Fluſs gebracht, einige Minuten darin erhalten und hierauf ſchnell auf ein reines kupfernes Blech dünn ausgegoſſen. Die erhärtete glaſig ausſehende noch warme Phosphorſäure, gebe man nun, wenn man ſie im trocknen Zuſtande aufbewahren will, ſchnell in ein wohl zu verſchlieſsendes trocknes, mit eingeſchliffenem Glasſtöpſel verſehenes Glas und hebe ſie unter dem Namen trockne Phosphorſäure

(*Acidum phosphoricum ſiccum*) auf. Beſtimmt man ſie aber zum Gebrauche im flüſſigen Zuſtande, ſo löſe man ſie in 3 Theilen heiſsem Waſſer auf, filtrire die Auflöſung und hebe dieſe unter dem Namen flüſſige concentrirte Phosphorſäure (*Acidum phosphoricum concentratum liquidum*) auf, welche alsdann mit gleichem Gewicht Waſſer verdünnt, die verdünnte Phosphorſäure (*Acidum phosphoricum dilutum*) liefert.

Man wird auf dieſe Art bey 6 Unzen glaſige Phosphorſäure aus 2 Pfund gebrannten Knochen ausſcheiden können, aus welchen nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Abſcheidung der Phosphorſäure mit 1 Pfund Schwefelſäure und Anwendung des Ammoniums zur Reinigung der Säure nur $4\frac{1}{2}$ Unzen und durch Zerlegung mit $1\frac{1}{3}$ Pfund Schwefelſäure und ebenfalls mit Ammonium angeſtellter Reinigung nur $5\frac{1}{3}$ Unzen glaſige Phosphorſäure erhalten wird, und die, obſchon ſie einen Hinterhalt von Kieſelerde beym Glühen aus den Gefäſsen aufgenommen hat, zur Darſtellung des Phosphors und zum äuſsern Gebrauch ſehr gut anwendbar und rein genug iſt.

Die von dem gebildeten phosphorſauren Bley getrennten, die Eſſigſäure des angewendeten eſſigſauren Bleys enthaltenden Flüſſigkeiten können nun mit Potaſchenauflöſung neutraliſirt zur Abſonderung eines durchs Kali ausgeſchiedenen Antheils Bleyoxyds und Kalks filtrirt zur Trockne verdunſtet und als unreines, einen Hinterhalt von Bleyoxyd enthaltendes, eſſigſaures Kali zur Ausſcheidung der Eſſigſäure durch Schwefelſäure aufbewahrt werden. Dieſes erſetzt die Koſten des angewendeten eſſigſauren Bleys beynahe ganz.

Uebrigens iſt es noch zu bemerken, daſs der, welcher nicht in chemiſchen Arbeiten geübt iſt, und deshalb befürchten muſs, bey Anwendung des vorgeſchriebenen Verfahrens keine von Bley und Kupfer freye Phosphorſäure darſtellen zu können, beſſer thun wird, ſich des bey den geſchichtlichen Anführungen angegebenen Wiegleb'ſchen Verfahrens zu bedienen, wenn

auch nicht geläugnet werden kann, dafs eine Spur von Bley und Kupfer bey der Anwendung der Phosphorfäure zum äufsern Gebrauche und zur Darftellung des Phosphors gar keinen Nachtheil befürchten läfst.

§. 197.

Befte Darftellungsart der reinen Phosphorfäure bey Anwendung des Phosphors felbft.

Die befte Verfahrungsart, um die reinfte Phosphorfäure durch unmittelbare Anwendung des Phosphors felbft darzuftellen, dürfte wohl die folgende feyn:

Man nehme eine beliebige Menge kegelförmig zulaufender Glasröhren, die 4 Zoll Länge und an dem einen Ende 2, am andern 1 Linie Weite haben, gebe in jede eine Phosphorftange, und ftelle die fämmtlichen Glasröhren in einen weiten Trichter neben einander. Sollte es aber an folchen Glasröhren fehlen, fo nehme man andere faubere Glasröhren, ftelle fie an die Trichterwand in einiger Entfernung, fo dafs man ein Phosphorftängelchen zwifchen jedes Paar Röhren ftellen kann, fenkrecht gelehnt rings um den Trichter, befeftige fie auf irgend eine Art, damit fie unverrückt ftehen und ftelle hierauf in jeden Raum, den 2 von einander abftehende Glasröhren bilden, ein Stängelchen Phosphor fenkrecht. Auf diefe oder auf die vorige Weife zugerichtet, ftelle man den Trichter auf ein fauberes Glas, das vorher in eine grofse Schüffel mit etwas wenigem Waffer geftellt worden ift, bedecke den Trichter zur Abhaltung des Staubes mit einer fchicklichen Glastafel, oder beide, den Trichter und das untergefetzte Glas, mit einer tubulirten Glasglocke, deren Mündung, um den freyen Zugang der Luft zu befördern, nicht verfchloffen feyn darf. Den ganzen Apparat ftelle man nun an einen feuchten Ort im Keller, wo die Temperatur der Luft höchftens 10° Reaumur über den Gefrierpunkt haben darf, und laffe ihn fo dafelbft ftehen, bis entweder aller Phosphor in

Säure zerflossen ist, oder bis wenigstens eine hinreichende Menge davon den Zustand der Säure angenommen hat. Nach dem Betrage der Menge des angewendeten Phosphors, dem mehr oder weniger Feuchtseyn der Luft, und der mehr oder weniger erhöheten Temperatur wird die Verwandlung desselben in Säure binnen 1, 2, bis 3 Wochen vollendet und er als Flüssigkeit in das unterstehende Glas abgeflossen seyn. Dieses 4 bis 5 Mahl so viel als der angewendete Phosphor betragende Flüssige, stellt eine Auflösung der phosphorigen oder unvollkommenen Phosphorsäure (*Acidum phosphorosum*, *Acidum phosphori imperfectum*) in Wasser dar, zu deren Umwandlung in vollkommene Phosphorsäure noch eine fernere Oxydation durch Salpetersäure nöthig ist. Um diesen Zweck zu erreichen, fülle man die erhaltene saure Flüssigkeit in eine davon bis auf $\frac{2}{3}$ Theile ihres Raumes gefüllt werdende Tubulatretorte, ziehe 1 Drittel von der Wässerigkeit der Säure ab, setze nun durch den Tubulus zu der Säure von jeder Unze des angewendeten und zerflossenen Phosphors 2 Unzen völlig reine Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 Eigenschwere, und erhitze das Ganze im Sandbade so lange, als noch rothe Dämpfe entwickelt werden. Hierauf tröpfle man behutsam noch einige Tropfen Salpetersäure zu der heissen Flüssigkeit; erfolgt dadurch, wenigstens bey einer stärkern Erhitzung, keine Entwickelung von rothen Dämpfen salpetriger Säure mehr, so ist die Oxydation des Phosphors als vollendet anzusehen; gegentheils muss noch auf jede Unze angewendeten und zerflossenen Phosphors $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Salpetersäure hinzugefügt und das Ganze auf gleiche Weise behandelt werden. Ist die Verwandlung der phosphorigen Säure in Phosphorsäure vollendet, so setze man die Erhitzung des Inhalts der Retorte so lange fort, als noch saure Tropfen von unzerlegter Salpetersäure oder salpetriger Säure übergehen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so giesse man den sauren Inhalt der Retorte in ein gewogenes Glas aus und

wenn ſie dazu ſchon zu dickflüſſig iſt, verdünne man ſie vorher mit etwas wenigem Waſſer, nehme ein gewogenes Quantum davon, verdunſte und ſchmelze es in einem gewogenen Glaſe oder irdenen Schälchen, berechne nun nach der dadurch erhaltenen trocknen Säure den Gehalt derſelben in der ſämmtlichen flüſſigen Säure, beſtimme ihn, entweder durch Zuſatz von noch etwas Waſſer, oder durch noch fortgeſetztes Verdunſten ſo, daſs er den vierten Theil des Flüſſigen ausmacht, und hebe die Säure endlich in einem ſaubern Glaſe wohl verwahrt unter dem Namen reine flüſſige concentrirte Phosphorſäure (*Acidum phosphoricum purum liquidum*) auf.

Man wird auf dieſe Weiſe von einem Theile Phosphor ſo viel flüſſige Säure von angeführter Stärke erhalten, daſs ſie $2\frac{1}{2}$ Theile glaſige Phosphorſäure enthält. Das Verdunſten der Säure darf hierbey deshalb nicht zu weit fortgeſetzt werden, weil ſie ſonſt durch die Kieſelerde der Gefäſse mehr oder weniger verunreinigt werden würde.

§. 198.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung der Phosphorſäure aus den Knochen und aus dem Phosphor.

Bey der Digeſtion der fein gepülverten weiſs gebrannten Knochen mit verdünnter Schwefelſäure, tritt zuerſt ein Antheil Schwefelſäure an das Kalk des in den Knochen enthaltenen kohlenſtoffſauren Kalks und bildet damit ſchwefelſaures Kalk, das in der Flüſſigkeit gröſstentheils zu Boden ſinkt, während deſſen die vorher mit dem Kalk verbundene Kohlenſtoffſäure frey wird, gasförmig entweicht, und das ſich bey dieſer Arbeit zeigende Aufbrauſen verurſacht. Der andere Theil Schwefelſäure bemächtigt ſich eines Theils Kalks des phosphorſauren Kalks, und bildet damit ebenfalls ſchwefelſaures Kalk; die dadurch frey werdende Phosphorſäure verbindet ſich ihres Theils mit einem andern An-

theile vom phosphorſauren Kalk zum ſauren phosphorſauren Kalk, der der zerlegenden Einwirkung ſelbſt einer unverhältniſsmäſsig groſsen Menge Schwefelſäure beynahe gänzlich widerſteht, und in dem zur Verdünnung der Schwefelſäure angewendeten Waſſer aufgelöſt bleibt. Wird nun dieſe Flüſſigkeit mit eſſigſaurem Bley in Berührung geſetzt, ſo tritt nicht nur die freye Phosphorſäure an das Bley und bildet damit in der Flüſſigkeit zu Boden fallendes phosphorſaures Bley, ſondern auch die des neutralen phosphorſauren Kalks, welches durch die von der Phosphorſäure ausgeſchiedene und frey gewordene, an das Waſſer des Gemiſches getretene, Eſſigſäure des eſſigſauren Bleyes aufgelöſt gehalten wird, tritt durch ſogenannte doppelte Wahlverwandtſchaft mit dem Bley eines Antheils eſſigſauren Bleyes zum phosphorſauren Bley in Verbindung, während deſſen das Kalk an die Eſſigſäure dieſes Antheils zugeſetzten eſſigſauren Bleyes tritt und damit auflösliches eſſigſaures Kalk bildet. War überſchüſſige Schwefelſäure in der Flüſſigkeit zugegen, ſo tritt auch dieſe an einen Antheil des eſſigſauren Bleyes und fällt als ſchwefelſaures Bley zu Boden, welches auch durch doppelte Wahlverwandtſchaft mit der Schwefelſäure eines Theils aufgelöſten ſchwefelſauren Kalks erfolgt. Damit die Abſonderung der Säure vom phosphorſauren Kalk vollſtändig geſchehe, ſo wird nicht nur ein Ueberſchuſs von eſſigſaurem Bley, welcher bey der oben angeführten zuzuſetzenden Menge von eſſigſaurem Bley Statt findet, mit der phosphorſäurehaltigen Flüſſigkeit in Berührung geſetzt, ſondern auch, um einen Antheil etwa bey Abſonderung der freyen Phosphorſäure niedergefallenes neutrales phosphorſaures Kalk in der freyen Eſſigſäure der Flüſſigkeit wieder aufzulöſen, das ganze Gemiſch eine Zeitlang in Digeſtion geſetzt, wodurch die Austauſchung der Beſtandtheile einer jeden Spur phosphorſauren Kalks mit den Beſtandtheilen eines Antheils eſſigſauren Bleyes möglich gemacht wird.

Das entſtandene phosphorſaure Bley wird durch die überwiegende Verwandtſchaft der zugeſetzten Schwefelſäure zum Bley des phosphorſauren Bleyes zerlegt, die ſich dabey zum beynahe unauflöslichen ſchwefelſauren Bley damit verbindet, während die ausgeſchiedene Phosphorſäure an das zur Verdünnung der Schwefelſäure angewendete Waſſer tritt, und dadurch leicht von letzterem getrennt werden kann. Die Abſonderung des Hinterhalts von Bley, welcher durch die Auflöſung eines geringen Antheils von ſchwefelſaurem Bley, den die freye Phosphorſäure aufgelöſt hält, bewirkt wird, und des, beym Verdunſten der phosphorſäurehaltigen Flüſſigkeit in einem kupfernen Keſſel aufgelöſten geringen Antheils Kupfer, durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer, beruhet auf der groſsen Verwandtſchaft des Schwefelwaſſerſtoffs zum Bley und Kupfer und auf der Unauflöslichkeit der dadurch entſtandenen Verbindung in der freyen Phosphorſäure. Das Verdunſten der verdünnten Auflöſung der von den beſagten Metallen gereinigten Phosphorſäure in einer Retorte geſchieht deshalb, weil dadurch die Concentration bey wenigerem Feuer, und ohne daſs man eine Beſchmutzung der Säure durch Staub, Kohliges und dergl. zu befürchten hätte. bewerkſtelligt wird. Das Concentriren der Säure aber bis zu dem angeführten Punkte vor dem gänzlichen Eindicken im Schmelztiegel iſt deshalb nöthig, weil man ſonſt theils einen zu groſsen Schmelztiegel, welches mit zu viel Verluſt von Säure verknüpft ſeyn würde, dazu anwenden müſste, theils die Säure im zu dünn flüſſigen Zuſtande durch den Tiegel dringen könnte. Eben ſo muſs auch das zu lange Erhalten der glühend flüſſigen Phosphorſäure im heſſiſchen Schmelztiegel darum vermieden werden, weil die Säure ſonſt zu viel Kieſelerde des Tiegels aufnimmt, wodurch ſie bey fortgeſetztem Schmelzen endlich in einen wahren glaſigen Zuſtand übergeht. Die Anwendung eines geräumigen Schmelztiegels muſs deshalb zum Eindicken und Schmelzen der

Phosphorfäure Statt finden, damit die befonders durch die entweichende überfchüffige Schwefelfäure bald mehr, bald weniger ftark fchäumende Phosphorfäure nicht überlaufen könne. Was endlich noch das Filtriren der Auflöfung von der auf befagte Art erhaltenen Phosphorfäure betrifft, fo gefchieht dies deshalb, damit fie von einem Theil beym Auflöfen ausgefchieden werdender Kiefelerde getrennt werde.

Der Vorgang bey der Darftellung der Phosphorfäure unter Anwendung des Phosphors felbft ift folgender: Wenn Phosphor einer Hitze von 30 bis 32° Reaumur beym Zutritt der Luft ausgefetzt wird, fo entzündet er fich, und wird fchnell in Phosphorfäure verwandelt, die mit grofsem Geräufch umher fährt, und zum Theil fich verflüchtigt; da hingegen der Phosphor an einem feuchten Orte, im Keller oder anderswo, wo die Temperatur der Luft nur bis 10 höchftens 16 Grad Reaumur fteigt, dem Luftzutritt ausgefetzt, nur fehr allmählig den Sauerftoff der atmofphärifchen Luft anzieht, und damit phosphorige Säure bildet, die im Moment ihres Entftehens Feuchtigkeit aus der fie umgebenden Luft anzieht, und in den flüffigen Zuftand übergeht. Ift aber die den Phosphor umgebende Luft zu trocken, fo entweicht diefe phosphorige Säure gröfstentheils in weifsen phosphorig riechenden Dämpfen, weshalb es zur Vermeidung des daraus entftehenden Verluftes nöthig wird, in die Nähe des zum Oxygeniren hingeftellten Phosphors auf die vorgefchriebene Art ein Gefäfs mit Waffer zu fetzen. Da nun unter den angeführten Bedingungen die Einfaugung des Sauerftoffs der atmofphärifchen Luft fehr langfam vor fich geht, fo wird auch der mit dem Sauerftoff zum Sauerftoffgafe verbundene Antheil Wärme und Lichtftoff nur allmählig frey, und bewirkt um den Phosphor ein blaffes mit kaum merklicher Temperaturerhöhung begleitetes Leuchten. Damit nun die fich gebildet habende phosphorige Säure nicht den Phosphor bedecke, dadurch den Zutritt der

Luft abhalte, und deſſen fernere Verwandlung in Säure verhindere, ſo müſſen die Phosphorſtängelchen zum Abflieſsen der Säure auf die angezeigte. Art ſenkrecht geſtellt werden. Sollte ſich der Phosphor dennoch bey der angeführten Temperatur entzünden, ſo iſt dieſes Folge von Statt gefundenem Reiben, Stoſsen u. dergl., aber nicht der erhöheten Temperatur ſelbſt, da ſie beym langſamen Verbrennen kaum um einige Grade Statt findet, wobey der Phosphor ſich nicht entzünden kann. Da jedoch der Phosphor durch äuſsere erſchütternde Urſachen ſich um ſo leichter entzündet, je höher ſeine Temperatur ſelbſt iſt, ſo iſt es allerdings beſſer, den Apparat mit dem zum Zerflieſsen beſtimmten Phosphor an keinen Ort zu ſtellen, wo die Temperatur über 10° Reaumur ſteigen könnte. Die abgeſonderte Lage und Stellung des Phosphors im Trichter iſt deshalb erforderlich, auf daſs, wenn ja eine durch irgend einen Umſtand herbeygeführte Temperaturerhöhung ein Phosphorſtängelchen zur Entzündung bringen ſollte, nicht der ganze Phosphor in Brand gerathen könne.

Die Umwandlung der phosphorigen Säure in Phosphorſäure durch Salpeterſäure beruhet darauf, daſs bey der erhöheten Temperatur die phosphorige Säure der Salpeterſäure einen Antheil Sauerſtoff entreiſst, der hinreichend iſt, ſie in Phosphorſäure zu verwandeln, wodurch die desoxydirte Salpeterſäure in den Zuſtand des Salpetergaſes übergeht, als ſolches entweicht, und bey Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft rothe Dämpfe bildende ſalpetrige Säure durch Wiederaufnahme eines Theils Sauerſtoff aus derſelben, hervorbringt. Um die Wirkung der Salpeterſäure auf die phosphorige Säure oder dieſer auf jene zu verſtärken, iſt die vorhergehende Abziehung eines Theils Wäſſerigkeit von der gebildeten phosphorigen Säure nöthig. Der Grund zur Vermeidung einer zu anhaltenden, mit zu groſser Temperaturerhöhung begleiteten, Behandlung der concentrirten Phosphorſäure in gläſernen oder irdenen Gefäſsen

liegt in dem Vermögen der Phosphorſäure, im glühenden Zuſtande Kieſelerde aufzulöſen, die bekanntlich jene Gefäſse als Beſtandtheile enthalten.

§. 199.

Beſchreibung der Eigenſchaften der Phosphorſäure.

Die Phosphorſäure iſt im waſſerfreyen Zuſtande ein ungefärbter, völlig durchſichtiger, feſter Körper, der ſeinem Aeuſsern nach dem Glaſe ähnelt, und in dieſem Zuſtande auch glaſige oder verglaſte Phosphorſäure, auch Phosphorglas, genannt wird. Die durch ſchnelles Verbrennen mit Ausſchluſs feuchter Stoffe gebildete Phosphorſäure nimmt die Geſtalt weiſser zarter ſchneeartiger Flocken an. In ſehr wenigem Waſſer aufgelöſt, oder an der Luft zerfloſſen und der Kälte einige Zeit ausgeſetzt, kryſtalliſirt ſie in federartigen, auch ſäulenförmigen Kryſtallen. Sie iſt völlig geruchlos, ſchmeckt angenehm ſauer und äuſsert keine ätzenden und zerſtörenden Eigenſchaften auf die organiſchen Körper wie die Salpeterſäure und Schwefelſäure. Sie beſitzt eine Eigenſchwere von 2,687, hat eine ſo groſse Verwandtſchaft zum Waſſer, daſs ſie ſich nicht nur mit Erhitzung darin auflöſt, ſondern auch ſogar ſchnell an der Luft zu einer ſyrupsartigen Flüſſigkeit zerflieſst. Sie iſt ſehr leicht ſchmelzbar, und dabey ſo feuerbeſtändig, daſs ſie erſt bey groſser Weiſsglühhitze ſich im zerſtörten Zuſtande verflüchtigt. Bey niedriger Temperatur entziehen ihr die ſäurungsfähigen Subſtanzen ihren Sauerſtoff nicht; aber in der Weiſsglühhitze findet dieſes durch Waſſerſtoff, Eiſen, Zink und dergl. Statt, worauf die Darſtellung des Phosphors beruhet, und zu welcher Desoxydation gewöhnlich die Kohle angewendet wird. Wird ſie anhaltend lange in irdenen kieſelerde- und alaunerdehaltigen Gefäſsen geſchmolzen, ſo bildet ſich durch Auflöſung eines Antheils davon ein wahrer glasartiger Körper, der unſchmackhaft und in

Waſſer unauflöslich iſt. In einen ähnlichen, jedoch milchweiſsen und undurchſichtigen Zuſtand geht die Phosphorſäure durchs Schmelzen über, wenn ſie aus den Knochen gewonnen wurde, und noch ſchwefelſaures und phosphorſaures Kalk enthielt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet ſich die Phosphorſäure zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die ſich vorzüglich dadurch auszeichnen, daſs ſie im Feuer zu Glas oder glasähnlichen Körpern ſchmelzen und mit Kohlen heftig erhitzt Phosphor entwickeln. Nach Roſe enthält ſie in 100 Theilen $46\frac{5}{8}$ Phosphor und $53\frac{3}{8}$ Sauerſtoff. Die Eigenſchwere der in 3 Theilen Waſſer aufgelöſten glaſigen Phosphorſäure iſt 1,200. Nach Lavoiſier und Davy hingegen verbinden ſich 100 Theile Phosphor mit 153 — 154 Theilen Sauerſtoff.

§. 200.

Prüfung der Phosphorſäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der Phosphorſäure, beſonders im flüſſigen Zuſtande, können angeſehen werden: 1) Die durch Schwefelſäure, wenn die aus den Knochen geſchiedene Phosphorſäure nicht durchs Glühen gereinigt oder wenn die durch Anwendung des Phosphors bereitete Phosphorſäure mit einer ſchwefelſäurehaltigen Salpeterſäure oxydirt worden war. 2) Die durch Salpeterſäure, wenn die durch Oxydation mit Salpeterſäure bereitete Phosphorſäure nicht bis zur völligen Verflüchtigung derſelben erhitzt wurde. 3) Die durch phosphorſaures Kalk, wenn die Darſtellung der Phosphorſäure aus den Knochen nicht nach der hier angeführten Methode, ſondern nach der Wiegleb'ſchen ſo Statt fand, daſs die Säure nicht gehörig mit Ammonium geſättigt und gereinigt wurde. 4) Die durch Kieſelerde und Alaunerde, wenn die Phosphorſäure zu anhaltend in irdenen kieſelerde- und alaunerdehaltigen Gefäſsen behandelt und geſchmolzen wurde. 5) Die, wenn

wenn anſtatt einer vollkommenen Phosphorſäure eine bloſse phosphorige Säure, die durchs Zerflieſsen des Phosphors an der Luft erhalten wurde, ausgegeben wird. 6) Die durch Bley und Kupfer, wenn die Phosphorſäure nach dem oben angeführten Verfahren aus den Knochen geſchieden, und jene Stoffe nicht ſorgfältig genug abgeſondert wurden.

Um die erſte Verunreinigung, die durch Schwefelſäure, zu entdecken, ſo tröpfle man eine Auflöſung von ſalzſaurem Baryt zu einer Portion der zu prüfenden mit 4 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer verdünnten Phosphorſäure; erfolgt dadurch ein ſtarker weiſser Niederſchlag, ſo kann man auf die Gegenwart von Schwefelſäure ſchlieſsen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Salpeterſäure, wird ſich entdecken laſſen, wenn man etwas einer ſolchen Säure in einem Retörtchen erhitzt, und dabey eine Säure deſtillirt, die wie Salpeterſäure riecht und beym Neutraliſiren mit Kali eine Flüſſigkeit liefert, die die Eigenſchaft beſitzt, dem darin eingetauchten und wieder getrockneten Papier die Fähigkeit mitzutheilen, mit kniſterndem Geräuſch zu verbrennen.

Die dritte Verunreinigung, die durch phosphorſaures Kalk, läſst ſich durchs Vermiſchen von etwas der zu prüfenden Säure mit Aetzammonium im Ueberſchuſs darthun; erfolgt dadurch ein lockerer weiſser Niederſchlag, der in heiſser Aetzkalilauge nicht, wohl aber in überſchüſſiger Salzſäure, auflöslich iſt, ſo enthält die Säure phosphorſaures Kalk aufgelöſt.

Die vierte Verunreinigung, die durch Alaunerde und Kieſelerde, läſst ſich folgender Maaſsen erweiſen: Man ſetze zu etwas einer Auflöſung von Phosphorſäure allmählig bis zum Ueberſchuſs Aetzkalilauge; erfolgt dadurch anfangs ein weiſser gallertartiger Niederſchlag, der ſich zuletzt leicht wieder auflöſt, ſo iſt Alaunerde in der Säure. Man dampfe hierauf die entſtandene Auflöſung von phosphorſaurem Kali, nachdem man ſie, falls

in Aetzkali unauflöslich gebliebenes phosphorsaures Kalk ausgeschieden worden wäre, von diesem durchs Filter befreyet und das überschüssige Kali durch Salzsäure neutralisirt hat, in einer porcellanenen Schale zur Trockne, und löse die erhaltene Salzmasse in Wasser auf; bleibt hierbey ein starker, körniger, trocken sandig anzufühlender Rückstand, so enthält die Säure Kieselerde.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Unterschiebung der phosphorigen Säure anstatt der vollkommenen Phosphorsäure, läfst sich erkennen, wenn man etwas davon in einem porcellanenen Schmelztiegel eindickt, und hierauf bis zum Rothglühen erhitzt; wobey ein anhaltendes phosphorisches Funkensprühen und der Phosphorgeruch die Gegenwart der phosphorigen Säure nicht verkennen lassen wird.

Die sechste Verunreinigung, die durch einen Hinterhalt von Bley und Kupfer, wird sich aus Folgendem zu erkennen geben: Man neutralisire etwas der zu prüfenden Säure, so dafs die Säure nur noch wenig hervorsticht, und setze zu der Flüssigkeit schwefelwasserstoffgashaltiges Wasser; erfolgt dadurch ein schwarzer Niederschlag, der mit etwas Salpetersäure und Salzsäure in einem Gläschen gekocht einen weifsen Rückstand läfst, ohne die Flüssigkeit grün zu färben, so ist Bley gegenwärtig; bleibt aber kein Rückstand, und wird sowohl die Flüssigkeit grün gefärbt, als auch durch Eisen Kupfer ausgeschieden, so ist dieses zugegen; bleibt aber ein weifser Rückstand, und entsteht zugleich eine grüne Auflösung, so sind beide zugegen.

Eine etwa noch Statt findende zu grofse Verdünnung der flüssigen Phosphorsäure, als die Vorschrift besagt, wird das geringere als das angeführte specifische Gewicht und die geringere Neutralisationsfähigkeit entdecken lassen.

d) Von der Kohlenſtoffſäure.

(Kohlenſäure. Luftſäure. Fixe Luft. Kreideſäure. *Acidum carbonicum. Acidum aëreum. Aër fixus. Acidum cretae.*)

§. 201.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Die uns jetzt unter dem Namen Kohlenſtoffſäure bekannte Gas- oder Luftart iſt die erſte, welche die Naturforſcher von der atmoſphäriſchen Luft unterſchieden haben; doch blieben noch ſehr lange nach ihrer Entdeckung ihre wahre Natur und ihre mehreſten Eigenſchaften unbekannt. Wahrſcheinlich führte der Umſtand, daſs ſie vorzüglich unterirdiſche Höhlen und niedrige Stellen auf der Oberfläche einnimmt, und da auf die in ihren Umkreis gerathenden Menſchen und Thiere tödtliche Wirkungen äuſserte, zu ihrer Unterſcheidung von der gewöhnlichen Luft. Paracelſus, der in der erſten Hälfte des 16ten Jahrhunderts vorzüglich wirkte, nannte dieſe Luftart wilden Geiſt (*Spiritus ſylveſtris*). Van Helmont, der ſie in der Mitte des 16ten Jahrhunderts in der Nähe gährender Körper entdeckte, nannte ſie wildes Gas, weinichtes oder auch Moſtgas (*Gas ſylveſtre, vinorum, muſti.*)

1664 machte Boyle die wichtige Entdeckung, daſs ſich durchs Uebergieſsen der Auſterſchalen und Corallen mit Weineſſig eine der Gährungsluft ähnliche entwickele, die er künſtliche Luft (*Aër factitius*) nannte.

M. ſ. hierüber deſſen *Second continuation of phyſico-mechanic. experiment. art.* 5. Cap. I. Works B. IV. S. 125.

In demſelben Jahre kannte Chriſtoph Wren auch ein Verfahren, dieſe Luft aus dem Weinſteinöle (*Solutio Kalii ſubcarbonici*) durch Vitriolſäure, und aus den Auſterſchalen durch Scheidewaſſer zu entwickeln,

kannte ihre Eigenschaft, von Wasser allmählig aufgenommen zu werden, und ein Verfahren, sie in einer Blase aufzufangen.

M. s. hierüber die Transactionen. London, 4. B. X. *for de Year* 1675, N. 122. S. 443 die Anmerkung.

Friedrich Hoffmann entdeckte sie zu Anfange des 18ten Jahrhunderts als einen Bestandtheil mehrerer Mineralquellen, und nannte sie elastischen Mineralgeist der Gesundbrunnen (*Spiritus mineralis elasticus* s. *Spiritus sulphureus aethereus*, *Principium spirituosum*).

M. s. dessen Abhandlung *de fonte martiato Lauchstadiensi* §. VI — VIII.

Black fand sie 1755 als einen Bestandtheil vieler erdigen und alkalischen Stoffe, und entwickelte sie daraus durchs Auflösen derselben, besonders des rohen Kalks und der Bittererde in Säuren, und trug durch die nähere Untersuchung derselben viel zu ihrer Kenntniss bey. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verschiedenen Körpern fest verbunden seyn zu können, nannte er sie fixe Luft (*Aër fixus*).

M. s. hierüber *Essays and Observations Physical and Litterary, Read before a society at Edinbourgh*, B. II. 1756.

Cavendish beobachtete 1766, dass die kohlenstoffsaure Luft, sie mag durch Gährung oder durchs Auflösen der Körper in Säuren oder durchs Erhitzen derselben entwickelt worden seyn, einerley sey, sich in grossen Mengen in Wasser auflöse, Kalkwasser fälle, und das Krystallisiren des Kali's befördere.

M. s. hierüber die Philosophischen Transactionen, 1766. 1767. Vol. LVI., und das neue Hamburger Magazin, B. XII. S. 387. 445.

Bergmann, der durch seine in den Jahren 1770 bis 1774 angestellten Versuche die saure Natur dieser

Gasart nebst Priestley und Keir am bestimmtesten erkannt hat, nannte sie Luftsäure (*Acidum aëreum*).

M. s. dessen *Opuscula physic. et chemic.*, *editio nov. emendat.* Vol. I. S. 1—62.

Derselbe beschrieb auch zuerst das bestimmte Verfahren, sie durchs Auflösen in Wasser in flüssigen Zustand zu versetzen, beschrieb ihre Eigenschaften im flüssigen Zustande, und nannte die Auflösung *Aqua aërata*.

M. s. a. e. a. O. p. 8 ff. und 203—208.

Aufser dem von Bergmann angegebenen Verfahren, das kohlenstoffsaure Gas in Wasser aufzulösen, wurden sehr viele Vorschläge gethan, und Vorrichtungen von andern Chemikern von Zeit zu Zeit angegeben, diesen Zweck leichter und bestimmter zu erreichen. Unter diesen Vorrichtungen haben sich vorzüglich die von Parker verbesserte Nooth'sche Vorrichtung, unter dem Namen Parker'sche Glasgeräthschaft bekannt, der Gasapparat von Wilke, der von Haygarth, von Baader, von Vignes, Welter, Fierlinger und Paul, als brauchbar ausgezeichnet.

M. s. hierüber Gehlen's physikalisches Wörterbuch, 5. Th. S. 669, und tab. 30. fig. 24. Schreger's Beschreibung der chemischen Geräthschaften, 1802. S. 99. v. Crell's chemische Annalen, 1785. B. I. S. 70. Schreger's Beschreibung d. ch. Geräthschaften, S. 105. Göttling's Almanach für 1790. S. 129. Schreger a. a. O. S. 111. Gren's Journal d. Ph., B. III. S. 3. Schreger am a. O. S. 108 u. f. Scherer's Journal der Chemie, B. I. S. 548. Schreger a. a. O. S. 114 u. 115. Gren's Journal der Ph., 1. St. S. 64. Scherer a. a. O. S. 441; ebendaselbst S. 710., und Schreger a. a. O. S. 1.

Jedoch ist die Anwendung beynahe aller dieser Vorrichtungen für den Apotheker nicht wohl schicklich, weil sie theils zu kostspielig, theils zu verwickelt bey der Anwendung sind; daher auch die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* bey der zweyten Ausgabe, die sie auch mit der Darstellungsart der Kohlenstoffsäure

vermehrten, mit Recht dem Bergmann'ſchen einfachen Verfahren den Vorzug gegeben haben.

Lavoiſier entdeckte endlich 1781 die Beſtandtheile der Kohlenſtoffſäure, zeigte, daſs ſie aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt ſey, und gab ihr den Namen *Acide* oder *Gas carbonique*, nach ihrem verſchiedenen Zuſtande der Form, welches ſpäterhin durch Kohlenſäure von Hermbſtädt, beſſer durch Kohlenſtoffſäure oder kohlenſtoffſaures Gas von Trommsdorff überſetzt wurde.

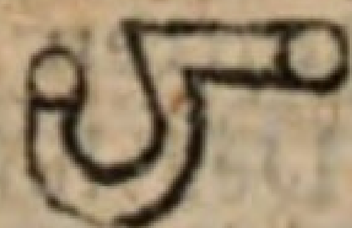
M. ſ. deſſen *Opuſcules phyſiques et chimiques*, B. II. und die *Mémoires de l'Academie des ſciences à Paris pour l'an* 1781. p. 478 ſqq.

Auſser den angeführten Chemikern haben ſich beſonders noch Venel, Keir, Prieſtley, Macquer, Scheele, Fontana, Ingenhouſs, Buquet, Berthollet, Pepys, Allen, Clement und Desormes ſowohl um die Kenntniſs der Natur der Kohlenſtoffſäure, als um deren Darſtellungsart im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande verdient gemacht.

§. 202.

Beſte Darſtellungsart der Kohlenſtoffſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

In eine mit 2 Oeffnungen verſehene, 2 Pfund (32 Unzen) Waſſer zu faſſen fähige Luftentwickelungsflaſche oder, in deren Ermangelung, in eine zum Woulfſchen Apparate gehörige Flaſche, oder in eine tubulirte Glasretorte gebe man 2 bis 3 Unzen gröblich gepülverte, reine, von Eiſenoxyd und Schwefelkies völlig befreyete Kreide, oder lieber reinen Kalkſpath oder weiſsen carrariſchen Marmor von gleicher Beſchaffenheit; kütte in die eine Mündung das eine Ende einer S förmig oder

bey Anwendung einer Tubulatretorte das gerade Ende einer  förmig gekrümmten Glasröhre auf deren Mündung luftdicht, und verſtopfe, wenn man eine Flaſche vom Woulf'ſchen Apparate anwendet, die eine von den 3 Mündungen mit einem wohl paſſenden Korkſtöpſel. Hierauf leite man das nicht eingeküttete Ende oder die Mündung der Glasröhre unter den Trichter der mit warmem Waſſer angefüllten pneumatiſchen Wanne, oder in deren Ermangelung in ein ſchickliches anderes damit gefülltes Geſchirr, ſtürze eine ebenfalls mit warmem Waſſer angefüllte Glasflaſche ſo darüber, daſs die Mündung der Glasröhre oder des Trichters weit genug in ſolche ragt, und ſtelle mehrere mit heiſsem Waſſer gefüllte Flaſchen in Bereitſchaft. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo gebe man durch die eine Mündung der Entbindungsflaſche oder durch den Tubulus der Retorte 1 halbe bis 1 Unze verdünnte, aus 1 Theile einer rectificirten von flüchtiger waſſerleerer Schwefelſäure befreyeten nordhäuſer Schwefelſäure und 3 Theilen Waſſer gemiſchten Schwefelſäure hinzu, und verſchlieſse die Mündung möglichſt ſchnell und aufs beſte. Entwickelt ſich nichts Gasförmiges mehr aus der Entbindungsflaſche und iſt die übergeſtülpte Flaſche noch nicht voll, ſo gieſse man eine neue Portion Säure wie vorhin auf das Kalk. Iſt nun die Flaſche mit Luft angefüllt und enthielt ſie 32 Unzen Waſſer, ſo iſt ſie jetzt bloſs mit der atmoſphäriſchen Luft des Entwickelungsapparats angefüllt. Man ſtülpe daher jetzt eine bereitſtehende friſche Flaſche über, und fahre mit allmähligem Zugieſsen der Schwefelſäure und wiederholtem Aufſtülpen von friſchen mit heiſsem Waſſer gefüllten Flaſchen wie vorhin ſo lange fort, als ſich noch aus dem Kalke etwas Gasförmiges entwickeln läſst und bis man die erforderliche Anzahl Flaſchen mit Luft gefüllt hat. So oft eine Flaſche mit Luft angefüllt worden iſt, ſo verſtopfe man die Mündung noch unter dem Waſſer mit einem gut paſſenden Korkſtöpſel, und über-

ziehe folchen, nachdem er fo weit, als er über der Fläche des Flafchenhalfes hervorragt, abgefchnitten worden ift, mit gefchmolzenem Siegellack. Der luftförmige Stoff, welcher jetzt anftatt des Waffers die Flafchen füllt, ift die gasförmige Kohlenftofffäure (*Acidum carbonicum gasiforme*), die auch kohlenfaures und kohlenftofffaures Gas (*Gas carbonicum*) genannt wird. Im flüffigen oder aufgelöften Zuftande wird die Kohlenftofffäure folgender Maafsen dargeftellt: Man fülle die pneumatifche Wanne des vorhin befchriebenen Apparats, und fo viel Flafchen, als man mit flüffiger Kohlenftofffäure zu füllen wünfcht, mit reinem kalten Waffer von einer Temperatur von 5, höchftens 10 Grad Reaumur an, ftürze eine der gefüllten Flafchen über die Mündung der Entbindungsflafche unter Waffer und entwickle auf die vorhin angegebene Weife kohlenftofffaures Gas, laffe aber nur fo viel davon in die Flafche treten, bis es die Flafche auf $\frac{2}{3}$ anfüllt, verftopfe diefe unter Waffer wohl und fchüttele das Waffer mit der Luft $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute ftark, öffne hierauf die Flafche und laffe an die Stelle des eingefogenen Gafes atmofphärifche Luft treten, fchüttele hierauf die Flafche abermahls und wiederhole das Oeffnen und Schütteln der Flafche fo lange, bis beym Oeffnen keine Luft mehr in die Flafche einftrömt. Dies ift ein Beweis, dafs das Waffer mit kohlenftofffaurer Luft gefättigt ift. Auf gleiche Weife läfst fich nun das Waffer in mehreren Flafchen kohlenftofffauer machen. Das mit Kohlenftofffäure gefchwängerte Waffer ift die tropfbar flüffige Kohlenftofffäure (*Acidum carbonicum liquidum*), gewöhnlich kohlenftofffaures, auch kohlenfaures Waffer (*Aqua carbonica* f. *carbonata*) genannt, die fonft auch mit fixer Luft gefchwängertes oder luftfaures Waffer (*Aqua aëris fixi* f. *aërata*) hiefs. Es mufs zur gröfsern Haltbarkeit in feft verkorkten und verpichten Flafchen in einem kühlen Keller oder Gewölbe aufbewahrt werden.

§. 203.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der gasförmigen und der flüssigen Kohlenstoffsäure auf die angeführte Art.

Wenn das kohlenstoffsaure Kalk, aus welchem der Kalkspath, der Marmor und die Kreide bestehen, mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, so tritt die Schwefelsäure an das Kalk und bildet damit schwefelsaures Kalk (Gyps); die vorher mit dem Kalke verbunden gewesene Kohlenstoffsäure nimmt hierauf Gasform an, in welchem Zustande sie sich ausserordentlich ausdehnt und deshalb aus dem Gefäſse, worin sie entbunden wird, zu entweichen strebt. Eine Folge hiervon ist es, daſs sie durch die Entbindungsröhre in die übergestülpte mit Wasser gefüllte Flasche übergeht, das schwerere Wasser allmählig heraustreibt und solche anfüllt. Da die zur Entwickelung des kohlenstoffsauren Gases angewendeten Gefäſse atmosphärische Luft enthalten, und diese leichter ist als das entwickelt werdende Gas, so ist es natürlich, daſs anfangs diese entweicht, und daher in der zuerst übergestülpten Flasche befindlich ist. Die Anwendung einer von Eisenoxyd und Schwefelkies reinen kohlenstoffsauren Kalkerde ist deshalb nöthig, weil gegentheils das entwickelte Gas einen fremden, zum Theil schwefeligen Geruch und Geschmack annimmt. Aus gleichen Gründen darf auch keine schwefelige Schwefelsäure zur Entwickelung angewendet werden.

Daſs man zur Entwickelung geräumige Gefäſse nimmt und die Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzufügt, geschieht deshalb, damit die Mischung nicht durch das sich zu häufig auf einmahl entwickelnde Gas ausgedehnt werde und überlaufe, und den Zweck der Arbeit, wenigstens bey der Darstellung der flüssigen Kohlenstoffsäure, vereitele.

Was die Bildung der flüssigen Kohlenstoffsäure anbelangt, so ist diese der Erfolg der einfachen Auflösung

einer Portion Kohlenstoffsäure durch kaltes Wasser, die durch die, durchs Schütteln herbeygeführte grosse Vervielfältigung der gegenseitigen Berührungspunkte zwischen dem Wasser und kohlenstoffsaurem Gas sehr befördert und beschleunigt wird.

§. 204.

Beschreibung der Eigenschaften der gasförmigen und flüssigen Kohlenstoffsäure.

Die Kohlenstoffsäure ist im reinen ungebundenen Zustande ein durchsichtiges, dauernd elastisches Flüssiges, ein Gas. Sowohl die gasförmige als flüssige Kohlenstoffsäure riecht stechend und schmeckt säuerlich. Die gasförmige Kohlenstoffsäure ist schwerer als die gemeine Luft: ein Cubikzoll davon wiegt 0,68985 Gran bey 10° R. und 28″ Barometerstand. Sie röthet die Lackmustinctur und das damit gefärbte Papier im gasförmigen und flüssigen Zustande; jedoch geht mit der Verflüchtigung der Kohlenstoffsäure an der Luft die rothe Farbe wieder in die blaue zurück. Bey mittlerer Temperatur der Luft nimmt das Wasser ohngefähr so viel als sein Raum beträgt, kohlenstoffsaures Gas durchs Schütteln auf; jedoch kann davon sowohl bey einer niedrigeren Temperatur als auch durch Hülfe eines künstlichen Drucks das Doppelte und Dreyfache des Volums mit dem Wasser vereinigt werden. Bey einer Temperatur aber, wobey das Wasser siedet oder friert, wird es wieder gasförmig ausgeschieden, welches auch durchs Aussetzen an die Luft zum Theil Statt findet. In dem aufgelösten Zustande besitzt sie alle Eigenschaften der gasförmigen mit Ausnahme der von der Gasform abhängenden, in welchem Zustande sie auch den Hauptbestandtheil vieler Mineralquellen, besonders der Sauerbrunnen ausmacht. In blosser Glühhitze ist das kohlenstoffsaure Gas unzerlegbar; allein durch wiederholtes Durchschlagen des elektrischen Funkens wird es in oxydirtes Kohlenwasserstoffgas umgeändert. Es ist keiner

Verbrennung und auch zu keiner Unterhaltung des Brennens brennbarer Körper fähig. Darin athmende Thiere tödtet es schnell. Durch Eisen, Zink und einige andere dem Sauerstoff sehr verwandte Metalle, so wie auch von der Kohle selbst, wird es in der Glühhitze zum Theil des Sauerstoffs beraubt und in oxydirtes Kohlenwasserstoffgas oder nach Andern in Kohlenstoffoxydgas verwandelt. Auch läfst sich die Kohlenstoffsäure, wenn sie mit Alkalien verbunden ist, durch Phosphor zu einem kohlenartigen Körper umändern. Endlich zeichnet sich die Kohlenstoffsäure dadurch aus, dafs sie sich mit den Salzbasen (Alkalien, Erden und Metalloxyden) zu eigenen Verbindungen, den kohlenstoffsauren Salzen, vereinigt, die sich dadurch auszeichnen, dafs sie in Berührung mit andern Säuren aufbrausen. Die Verwandtschaft der Kohlenstoffsäure zu den Alkalien ist so grofs, dafs sie aus der umgebenden Luft zu ihnen tritt und sie milde macht. Das Kalkwasser, Barytwasser und Strontionwasser werden durch den Zutritt der Kohlenstoffsäure getrübt, und die aufgelösten Stoffe mit Kohlenstoffsäure verbunden, niedergeschlagen.

§. 205.

Prüfung der gasförmigen und flüssigen Kohlenstoffsäure auf mögliche Verunreinigungen oder sonstige schlechte Beschaffenheiten.

Als mögliche Verunreinigungen der gasförmigen Kohlenstoffsäure lassen sich folgende ansehen:

1) Die durch atmosphärische Luft, wenn bey der Entwickelung der Kohlenstoffsäure nicht gehörig verfahren worden ist; so dafs entweder die Luft der Gefäfse, worin die Entwickelung vorgenommen wurde, oder aus der Atmosphäre hinzugetretene deren Gegenwart verursachte.

2) Die durch schwefelige Säure, wenn unreine Schwefelsäure und eben so beschaffenes kohlenstoffsaures Kalk zur Entwickelung der Kohlenstoffsäure angewendet wurde.

Die erste Verunreinigung, die mit atmosphärischer Luft, läſst sich folgender Maaſsen darthun: Man laſſe in einer geräumigen irdenen Schale mit Waſſer ein ½ Hand groſses Stückchen gut gebranntes Kalk zerfallen, gebe von der ſich dadurch bildenden Kalkmilch 2 Unzen in eine Flaſche mit dem zu prüfenden kohlenſtoffſauren Gaſe, verſchlieſse ſolche mit der flachen Hand und ſchüttele ſie hierauf einige Minuten, öffne ſie alsdann umgekehrt, nachdem man ihren Hals in die Kalkmilch der Schüſſel eingetaucht hat, unter der Flüſſigkeit. Es wird dadurch mehr oder weniger Kalkmilch eingeſogen werden, worauf man die Flaſche, nachdem man ſie verſchloſſen hat, aufs neue ſchüttelt, ſie unter dem Waſſer mit dem Kalk öffnet, und auf gleiche Weiſe ſo oft als nach dem Oeffnen der Flaſche noch Kalkmilch einſtrömt, verfährt. Wird auf dieſe Weiſe die Flaſche ganz mit Kalkmilch angefüllt; ſo iſt die Kohlenſtoffſäure rein von atmoſphäriſcher Luft, gegentheils iſt ihr ein Antheil davon beygemengt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch ſchwefelige Säure, wird durch den Geruch zu erkennen ſeyn.

Als mögliche Verunreinigungen oder ſchlechte Beſchaffenheit der flüſſigen Kohlenſtoffſäure können folgende angeſehen werden: 1) Die Verunreinigung durch ſchwefelige Säure, entſprungen aus den ſchon angeführten Urſachen. 2) Die ſchlechte Beſchaffenheit, bey welcher das Waſſer zu wenig Kohlenſtoffſäure enthält, ſey es, daſs ihm nicht genug davon beygemiſcht wurde, oder daſs ſie durch die Länge der Zeit wieder aus dem Waſſer entwichen iſt. Jene Verunreinigung wird der ſchweflige Geruch und dieſe ſchlechte Beſchaffenheit der geringe ſäuerliche Geſchmack und Geruch und das beym Ausgieſsen in ein Glas unbedeutend oder gar nicht erfolgende Entwickeln von Gasblaſen, oder der Mangel des ſogenannten Sprudelns und Prickelns zu erkennen geben.

e) Von der Boraxſäure.

(Homberg's Sedativſalz. Narkotiſches Vitriolſalz. Boronſäure. *Acidum boracicum. Sal ſedativum Hombergi. Sal volatile vitrioli narcoticum.*)

§. 206.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Obwohl bereits der Borax 300 Jahre früher bekannt war, ſo wurde doch erſt von Homberg 1702 zufällig, als er eine Miſchung von Borax und Eiſenvitriol mit Waſſer deſtillirte, die Boraxſäure entdeckt. Er nannte ſie narkotiſches flüchtiges Vitriolſalz und kannte ſie ihrer Natur nach ſehr wenig.

M. ſ. hierüber d. *Eſſays de Chimie* par M. Homberg in den *Mémoires de l'academie royal des ſciences de Paris* 1702, und überſetzt in Crell's chemiſchem Archiv B. II. S. 265.

Stahl zeigte hierauf 1723 und Lemmery 1728, daſs dieſe Säure nicht von der Schwefelſäure herrühre, weil ſie auch durch die Salpeterſäure und Salzſäure durch Sublimation ausgeſchieden werden könne.

M. ſ. hierüber Stahl von den Salzen, Halle 1723. S. 23; und Lemmery *Experiments et reflexions ſur le Borax*, in den *Mémoires de l'academie de Paris* 1728. S. 270, und 1729. S. 282, überſetzt in Crell's neuem chemiſchen Archive Band III. S. 124 und 167.

Geoffroy der jüngere zeigte endlich 1732, daſs ſich die Boraxſäure, die von ihm und Andern Homberg's Sedativſalz genannt worden war, aus dem Boraxe auch durchs Kryſtalliſiren nach gemachtem Zuſatze von Schwefelſäure abſcheiden laſſe, und daſs ſie im Boraxe mit Natron verbunden liege; welche Thatſache endlich Baron 1750 völlig auſser Zweifel ſetzte.

M. ſ. hierüber Geoffroy *nouvelles expériences ſur le borax avec un moyen facile de faire le ſel ſedativ*, in den *Mémoires de l'acad. d. ſc.* 1732, S. 398, und in Crell's neuem chemiſchen

Archiv S. 217 u. f. Baron Abhandlung in den *Mémoires présentes de l'academie des sciences*, T. I. 1750. p. 295 und 447.

1778 wurde die Boraxſäure von Höfer in dem Waſſer verſchiedener Seen Toskana's gefunden, und ſpäterhin entdeckte ſie auch Weſtrumb, Maskagni und Klaproth als Beſtandtheil verſchiedener Foſſilien, z. B. des cubiſchen Quarzes oder Boracits (Sedativſpath), des Maskagnins (natürlich boraxſaures Ammonium) und des Datoliths.

M. ſ. hierüber d. *Memoria ſopra il Sale ſedativo naturale della Toscana* etc. *da* Uberto Franceſco Hoefer *in Firenza* 1778. Weſtrumb's Unterſuchung des Sedativſpaths von Lüneburg, in deſſen phyſ. chem. Abhandl. B. III. H. 1. 1789. S. 165. und Klaproth's Beyträge zur chemiſchen Kenntniſs der Mineralkörper, 4. B. 1807. S. 554 u. f.

Bucholz, durch die Unbeſtimmtheiten, welche in den Vorſchriften zur Abſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe durch Schwefelſäure herrſchten, angetrieben; denn nach Einigen ſollte die Boraxſäure durch halb ſo viel, nach Andern durch $\frac{3}{8}$ Theile ſo viel Schwefelſäure als der angewendete Borax betrug, abgeſchieden, und noch nach Andern zu der Auflöſung des Boraxes ſo lange Schwefelſäure hinzugefügt werden, bis ſolche merklich ſauer ſchmeckte, bemühete ſich durch Verſuche das richtige Verhältniſs der zur Ausſcheidung der Boraxſäure nöthigen Schwefelſäure auszumitteln, und fand, daſs ein Theil Schwefelſäure von 1,850 — 1,896 Eigenſchwere zur Ausſcheidung der Säure von 4 Theilen Borax hinreiche. Mit Zugrundelegung dieſer Thatſache gab er eine verbeſſerte Vorſchrift zur Ausſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe.

M. ſ. hierüber deſſen Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1804. S. 174 — 196.

1808 zeigten Gay-Luſſac und Thenard, ſo wie andrerſeits Davy, daſs die Boraxſäure eine Zuſammen-

ſetzung aus einer eigenthümlichen Grundlage (Boron) und Sauerſtoff ſey.

M. ſ. Gehlen's Journal f. Chemie, Phyſik und Mineralogie, 7. Band, S. 642 und 645.

§. 207.

Beſte Darſtellungsart der Boraxſäure aus dem Boraxe.

Man löſe 4 Theile reinen Borax (boraxſaures Natron mit Ueberſchuſs an Natron) in 10 Theilen deſtillirtem Waſſer auf, bringe hierauf die ſiedende Auflöſung in ein Gefäſs, welches von der Schwefelſäure, die etwa noch im Ueberſchuſs hinzukommen dürfte, nicht angegriffen wird, als z. B. ein gut gebranntes irdenes, gläſernes oder porcellanenes, ſetze nun behutſam 1 Theil reine rectificirte concentrirte Schwefelſäure von 1,850 — 1,890 Eigenſchwere unter beſtändigem Umrühren mit einer Glasröhre hinzu, laſſe die Auflöſung ruhig erkalten und kryſtalliſiren, gieſse hierauf die überſtehende Salzlauge von den weiſsen, glänzenden, ſchuppigen Kryſtallen ab, bringe dieſe, nachdem ſie möglichſt abgetröpfelt ſind, auf Flieſspapier zur Abſcheidung jedes Antheils anhängender Salzlauge, verdunſte die rückſtändige Salzlauge aufs neue, bis ſich beym Erkalten von etwas davon Boraxſäure ausſcheidet, ſtelle ſie wiederum zum Kryſtalliſiren hin, und verfahre mit den Kryſtallen und der rückſtändigen Lauge wie vorhin, ſo lange noch etwas Boraxſäure ſich ausſcheidet. Zuletzt wird das aus dem Natron des Boraxes und aus der zugeſetzten Schwefelſäure gebildete ſchwefelſaure Natron (Glauberſalz), aber immer noch in Begleitung mit etwas Boraxſäure anſchieſsen. Die ſämmtliche erhaltene Boraxſäure wird nun von dem mitunter kryſtalliſirten oder anhängenden ſchwefelſauren Natron, von welchem ſie nicht durch mechaniſche Mittel getrennt werden konnte, auf folgende Weiſe geſchieden: Man löſe ſie in 5 Mahl ſo viel als ſie beträgt, ſiedendem Waſſer in einem

Die

zinnernen Keſſel oder gläſernen Kolben auf, ſtelle die Auflöſung zum Kryſtalliſiren ruhig an einen kühlen Ort, gieſse die Flüſſigkeit, wenn ſich nach dem Erkalten keine Kryſtalle von reiner Boraxſäure mehr abſondern, davon ab, verdunſte ſie aufs neue, bis etwas davon erkaltet Kryſtallen anſchieſsen läſst, ſetze ſie zum Abkühlen bey Seite, und verfahre mit der über den Kryſtallen ſtehenden, abgegoſſenen Flüſſigkeit wiederholt wie vorhin, ſo oft ſich noch reine Kryſtallen der Boraxſäure ausſcheiden. Sämmtlich erhaltene Kryſtallen der Boraxſäure trockne man auf ſauberem weiſsen Flieſspapier, und hebe ſie gegen Staub und Schmutz geſichert in ſaubern Gläſern, mit reiner Boraxſäure (*Acidum boracicum purum*) bezeichnet, auf.

§. 208.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung der Boraxſäure auf die angeführte Art.

Der Vorgang bey der Ausſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe durch Schwefelſäure iſt folgender: Der Borax beſteht aus Boraxſäure, mit einem Ueberſchuſs an Natron; wird ihm im Zuſtande, worin er mit Waſſer eine geſättigte, heiſse Auflöſung bildet, die gehörige Menge Schwefelſäure hinzugefügt, ſo tritt das Natron des Boraxes wegen der gröſseren Verwandtſchaft mit dieſer zum ſchwefelſauren Natron zuſammen, und die Boraxſäure wird von dem Natron getrennt; beide Stoffe aber bleiben in der angegebenen Menge ſiedenden Waſſers aufgelöſt. Beym Erkalten ſondert ſich zuerſt die Boraxſäure, da ſie 20 Theile kaltes Waſſer zur Auflöſung bedarf, aus, ſpäterhin erſt das ſchwefelſaure Natron, das nur 3 Theile Waſſer mittlerer Temperatur zur Auflöſung nöthig hat. Ganz natürlich iſt es, daſs zuletzt nach wiederholtem Verdunſten und Erkalten, wenn die letzte Spur Boraxſäure ſich ausſcheidet, auch dieſe mit Glauberſalz verunreinigt erſcheint.

Die

Die Reinigung der Boraxſäure von dieſem Antheile beygemengtem und anhängendem Glauberſälze durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren beruht ebenfalls auf dem Umſtande, daſs die geringen Antheile Glauberſalz bis zuletzt in dem zur Auflöſung angewendeten Waſſer aufgelöſt bleiben, und die Boraxſäure zuerſt ausgeſchieden wird.

Die Ausſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe wird demnach bey dem angeführten Verfahren, einer Seits durch die gröſsere Verwandtſchaft der Schwefelſäure zum Natron, anderer Seits durch die geringe Auflöslichkeit der ausgeſchiedenen Boraxſäure, und die gröſsere Auflöslichkeit des entſtandenen ſchwefelſauren Natrons beſtimmt.

§. 209.

Beſchreibung der Eigenſchaften der Boraxſäure.

Die Boraxſäure iſt ein ſilberweiſser, perlmutterartig glänzender, weich und etwas fettig anzufühlender, unvollkommen ſechsſeitiger, ſchuppenförmiger, etwas biegſamer Stoff. Ihre Eigenſchwere beträgt 1,479 und geſchmolzen 1,808. Sie iſt geruchlos, ſchmeckt ſchwach ſäuerlich, hintennach bitterlich kühlend, und zuletzt etwas ſüſslich. Sie röthet gleich andern Säuren die Lackmustinctur. Sie ſchmilzt unter Aufblähen mit Verluſt der Hälfte des Kryſtallwaſſers zu einem weiſsen durchſichtigen Glaſe, das feuerbeſtändig iſt. Sie wird weder vom Lichte, noch von Sauerſtoff mittheilenden Stoffen verändert. Sie iſt in 20 Theilen Waſſer von 50° Fahrenheit und 4 Theilen ſiedendem löslich. 5 Theile ſiedender Alkohol nehmen einen Theil davon auf, welche Auflöſung mit einer grünen Flamme brennt. Auch in erwärmten Oelen, beſonders dem Steinöle, iſt ſie auflöslich. Mit den Salzbaſen vereinigt ſie ſich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die ſich dadurch auszeichnen, daſs ſie zu glasartigen Körpern ſchmelzen, und ſich aus ihnen durch die Schwefelſäure die Borax-

säure in schuppigen Blättchen wieder ausscheiden läfst. Sie ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus 26,92 Boron (eigenthümlicher Stoff) und 73,18 Sauerstoff. Die Boraxsäure wird zerlegt und ihr Grundstoff, das Boron (Bore, Boracium), davon getrennt, wenn man 4 Theile Kalium (Kalimetall) mit 5 Theilen reiner verglaster Boraxsäure in einer gegen den Zutritt der Luft geschützten kupfernen Röhre hinreichend erhitzt; sodann die rückständige Masse so lange mit Wasser auswäscht, als dieses noch davon aufnimmt. Der rückständige Stoff ist pulverförmig, olivengrün; leitet die Elektricität nicht, entzündet sich beym Erhitzen an atmosphärischer Luft und verwandelt sich wieder in Boraxsäure. Die Zerlegung der Boraxsäure im angeführten Falle erfolgt durch Entziehung des Sauerstoffs mittelst des zum Glühen erhitzten Kaliums, welches dabey im Zustand des Kali übergeht, während das Boron frey wird.

§. 210.

Prüfung der Boraxsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, welchen die Boraxsäure unterworfen seyn dürfte, könnten wohl folgende seyn: 1) die durch anhängende Schwefelsäure, wenn zur Ausscheidung der Boraxsäure zu viel Schwefelsäure angewendet wurde, und solche nicht durch gehöriges Reinigen abgeschieden war; 2) durch anhängendes schwefelsaures Natron, aus gleichen Ursachen; 3) wenn entweder betrügerischer oder unwissender Weise die, die Boraxsäure und das schwefelsaure Natron enthaltende Auflösung zur Trockne verdunstet, und diese Salzmasse anstatt reiner Boraxsäure vorräthig gehalten wurde.

Die erste Verunreinigung, die durch anhängende Schwefelsäure, giebt schon der saure scharfe Geschmack zu erkennen, den die reine Boraxsäure gar nicht besitzt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängendes schwefelsaures Natron, beweist der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Auflösung einer solchen Boraxsäure in destillirtem Wasser mit einer Auflösung von salzsaurem Baryt vermischt.

Die dritte Verunreinigungsart läſst sich schon aus dem starken bittersalzigen Geschmack und dem Mangel der gehörigen, der Boraxsäure eigenthümlichen Form schliessen, bestimmter aber darthun, wenn man einen Theil einer solchen verdächtigen Säure mit 10 Theilen Weinalkohol in einem Gläschen kocht, und dabey ein starker wie schwefelsaures Natron schmeckender, und übrigens wie dieser beschaffener Rückstand bleibt.

B.

Von den Säuren mit zweyfacher Grundlage aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

a) Von der Essigsäure.

(*Acidum aceticum* f. *aceti.*)

§. 211.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die reinere Essigsäure aus der durch Gährung gewonnenen unreinen Essigsäure, dem rohen Essig, vermittelst der Destillation darzustellen, scheint der Araber Albukasis, der im 11ten und 12ten Jahrhundert lebte, zuerst beschrieben zu haben. Sein Verfahren war gleich anfangs so einfach, daſs es noch bis auf die neuesten Zeiten zur Darstellung des destillirten Essigs benutzt wird.

M. f. dessen Buch *Servitor.* 1471. S. 244.

Die beiden Hollande, welche im 15ten Jahrhundert lebten, kannten ſchon ein Verfahren, eine ſtärkere Eſſigſäure aus eſſigſauren Metallſalzen (Bleyzucker und Grünſpan) durch die trockne Deſtillation zu ziehn, Präparate, die mit dem Namen Grünſpanessig, Bley- und Kupfergeiſt, auch wohl ſchärfſter Eſſig (*Acetum acerrimum*) belegt wurden, jedoch keinesweges als reine Eſſigſäure zu betrachten waren, ſondern bald etwas von dem Metalle, aus dem ſie geſchieden, bald brenzliche Eſſigſäure enthielten.

M. ſ. hierüber *Opus ſaturni*. 1676. S. 381.

Stahl führte 1697 zuerſt ein Verfahren an, den Eſſig durchs Gefrieren zu concentriren; obwohl nun dadurch eine ſtarke Eſſigſäure dargeſtellt werden konnte, ſo wurde ſie dadurch aber noch nicht von den Unreinigkeiten und fremden Stoffen, die der rohe Eſſig enthält, als Schleim, Aepfelſäure, Extractivſtoff und dergl. gereinigt.

M. ſ. hierüber deſſen *Obſervat. chym. phyſ. medic.* Erf. et Lipſ. 1697. p. 418.

Beſſer war die von demſelben 1723 vorgeſchlagene Methode, eine reine concentrirte Eſſigſäure zu gewinnen, nach welcher eſſigſaures Kali oder eſſigſaures Bley mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelſäure deſtillirt wurde.

M. ſ. hierüber deſſen Schrift: Stahl's Beweis von den Salzen. Halle 1723. S. 157 u. ſ. f., und v. Crell's neues chemiſches Archiv B. II. S. 158 u. ſ. f.

Lauragais ſtellte 1759 aus dem gereinigten eſſigſauren Kupfer (deſtillirter Grünſpan) durch trockne Deſtillation kryſtalliſable Eſſigſäure dar.

M. ſ. deſſen *Mémoire ſur l'éthèr aceteux ou du Vinaigre* etc., im *Journal des ſavans*, Juillet 1759.

Ohngeachtet nun durch trockne Deſtillation aus den eſſigſauren Metallſalzen keine reine, ſondern immer

nur eine brenzliche Essigsäure ausgeschieden wurde; so bediente man sich doch dieses Weges noch immer, ohne Stahl's bessere Methode zu berücksichtigen, bis endlich 1772 Westendorf wiederum die Chemiker auf sie aufmerksam machte, indem er seine Methode, die concentrirte Essigsäure zu bereiten, bekannt machte, die im Ganzen mit der von Stahl angegebenen übereinstimmte und nur darin von dieser abwich, daſs Westendorf, anstatt essigsauren Kali's, essigsaures Natron zur Ausscheidung der Essigsäure nahm: auf welche Veränderung er ohne Grund einen groſsen Werth legte und in ihr die Ursach des Gelingens der Darstellung einer reinen Essigsäure setzte.

M. s. hierüber dessen *Dissertatio de optima aceti concentr. ejusdemque napht. conf. ration.* Göttingen 1772.

1786 machte Lowitz seine interessante Erfahrung bekannt, daſs man durch einen Zusatz von $\frac{1}{15}$ gepülverter frisch geglühter Holzkohle das Brenzlichwerden des Essigs beym Destilliren nicht nur verhüten, sondern auch die Destillation weit länger fortsetzen und daher auch die Essigsäure weit stärker darstellen könnte.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1786. B. I. S. 233.

1787 gab Fiedler ein Verfahren an, durch Niederschlagung mit Schwefelsäure aus dem essigsauren Bley eine Essigsäure auszuscheiden, wodurch aber weder eine concentrirte, noch von Bley reine Essigsäure zu gewinnen war.

M. s. Göttling's Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1787.

1789 machte Lowitz wieder eine wichtige Entdeckung bekannt, daſs, wenn man durch Frost concentrirten Essig im Wasserbade über Kohlen abziehe, sich zuletzt, wenn bey der Temperatur des siedenden Wassers nichts mehr destillire, bey einer etwas stärkern

Hitze aus dem Kohlenrückstande eine Essigsäure überdestilliren lasse, die in der Kälte krystallisire.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1789. B. II. S. 384. 1790. B. I. S. 201 — 206.

Eine andere allgemeiner anwendbare Methode, die stärkste krystallisirbare Essigsäure zu bereiten, lehrte Lowitz 1793 und nannte die so concentrirte Essigsäure Eisessig. Dieser zu Folge sollten 3 Theile völlig ausgetrocknetes essigsaures Natron und 8 Theile krystallisirtes trocknes mit Säure übersättigtes schwefelsaures Kali fein gerieben, mit einander genau vermischt und bey gelinder Wärme destillirt werden; wodurch man 2 Theile der angeführten Säure gewinnen könnte. Hierbey ist jedoch zu bemerken, dass auch gleichzeitig Dörfurth ein Verfahren kannte, durch reine Schwefelsäure aus dem durch Anwendung des essigsauren Bleys dargestellten essigsauren Kali die höchst concentrirte Essigsäure zu gewinnen, das aber erst sehr spät allgemeiner bekannt wurde.

M. s. Crell's chemische Annalen 1793. B. I. S. 319, und Dörfurth's Abhandlung über den Kampfer u. s. f. Wittenberg 1797. 8. S. 149.

1799 gaben die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* ein Verfahren an, eine mässig concentrirte Essigsäure anstatt des durch Frost concentrirten Essigs (*Acetum per frigus concentratum*) darzustellen. Nach dieser sollen 16 Unzen gereinigtes Potaschenkali mit destillirtem Essig gesättigt, die entstehende Flüssigkeit bis zu 40 Unzen verdunstet, hierzu 12 Unzen mit 8 Unzen Wasser verdünnte concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, der Retortenhals mit 4 Unzen Wasser ausgespült und das Ganze bis zur Trockne abdestillirt werden.

Man s. die *Pharmacopoea borussica* 1799. S. 71.

1800 gab Lowitz ein neues, vortheilhaftes und weniger umständliches Verfahren an, die reine krystal-

lisirbare Essigsäure darzustellen, welches nun das allgemein angewendete ist, das, wobey 3 Theile trocknes essigsaures Kali und 4 Theile der concentrirtesten Schwefelsäure auf die schicklichste Art mit einander destillirt werden.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1800. B. I. S. 291 u. f.

Späterhin entwickelten vermittelst der Destillation aus dem essigsauren Bley durch Zusatz von Schwefelsäure mehrere, und unter diesen besonders Dollfuſs, Piepenbring, Dörfurth, die Essigsäure im concentrirten Zustande. Jedoch war das Verhältniſs der Säure zum Bley, welches sie anwendeten, nicht richtig, und diesem und dem Umstande, daſs sie die Säure daraus im concentrirten Zustande abscheiden wollten, ist es gröſstentheils zuzuschreiben, daſs sie nur mit Mühe eine reine von Schwefelsäure freye Essigsäure darstellen konnten.

1804 verbesserte Bucholz das Verfahren, aus dem Bleyzucker eine reine mäſsig concentrirte Essigsäure zu scheiden, und schrieb dazu auf 16 Unzen essigsaures Bley nur 4 Unzen, 5 Drachmen und 20 Gran concentrirte Schwefelsäure (Vitriolöl) zu nehmen, dagegen eine Verdünnung der letztern mit $7\frac{1}{2}$ Unze Wasser und die Destillation zur Trockne, vor.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 12. B. 2. St. 1804. S. 67.

1806 gab Brandenburg ein Verfahren an, aus dem essigsauren Bley eine krystallisirte Essigsäure zu scheiden. Diesem zu Folge werden 4 Theile seines Krystallwassers durchs Austrocknen beraubtes essigsaures Bley mit 10 Theilen saurem schwefelsauren Kali destillirt, wodurch man $1\frac{3}{8}$ Theile krystallisirbare Essigsäure erhalten soll. Dieses Verfahren ist aber nur dann brauchbar, und dem Lowitz'schen neuern vorzuziehn, wenn

man nicht nöthig hat, sich dazu eigends saures schwefelsaures Kali zu bereiten.

M. s. hierüber das Russische Jahrbuch der Pharmacie, 4. Bd. 1806. S. 90 u. f.

1807 verbesserte Bucholz sein Verfahren, aus dem essigsauren Bley reine Essigsäure zu gewinnen, folgender Maassen: 1) Destillirte er das Ganze nicht mehr wie vorhin aus einer Retorte, sondern aus einem Kolben mit weitem Halse und Helme, und erreichte dadurch die Vortheile, das Destillirgefäss leichter vom Rückstande reinigen und auch leichter die Verunreinigung des Destillats verhindern zu können. 2) Rectificirte er das Destillat von 1 Pfund Bleyzucker über $\frac{1}{2}$ Unze fein gepülvertes schwarzes Manganoxyd (Braunstein) und 2 Drachmen essigsaures Bley.

§. 212.

Beste Darstellungsart der verdünnten reinen Essigsäure oder des destillirten Essigs.

Um sich eine reine verdünnte Essigsäure (*Acidum aceticum tenue*) oder sogenannten destillirten Essig (*Acetum vini destillatum*) zu bereiten, verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: In eine kupferne mit einem Helme und Kühlfassröhre von englischem Zinn versehene Blase, gebe man so viel guten Essig, dass solche bis auf $\frac{3}{4}$ davon gefüllt wird, füge alsdann noch warm dem Gewichte nach $\frac{1}{17}$ Theil des Essigs frisch ausgeglühete grob gepülverte Holzkohle hinzu, lutire alles gehörig, und lege eine schickliche Vorlage an. Ist alles so zugerichtet, so bringe man durch behutsam verstärktes Feuer die Flüssigkeit zum Destilliren, sondere die zuerst übergehende geistige, bisweilen ätherische, nach der Menge des zu destillirenden Essigs 1 bis 2 Pfund betragende Flüssigkeit ab, und fahre nach erneuerter Vorlage so lange mit der Destillation fort, bis das übergehende brenzlich zu riechen anfängt. Den

erhaltenen destillirten Essig hebe man in sauberen Gefäßen und an einem dunkeln kühlen Orte wohl verwahrt auf.

Zu Anfange der Destillation des Essigs ist vorzüglich deshalb das Feuer mit Behutsamkeit allmählig zu verstärken, weil ohne diese Vorsicht durch die sich schnell entwickelnden geistigen Theile des Essigs solcher leicht über den Helm steigt.

Es fällt in die Augen, daſs, so verschieden an Stärke der zur Destillation angewendete Essig ist, auch eben so verschieden stark der davon destillirte Essig ausfallen müsse, und daſs, da der Essig nie gleich stark an Säure erhalten werden kann, auch der davon erhaltene destillirte Essig nie von gleicher Stärke ausfallen könne. Um daher einen solchen, von immer gleicher Beschaffenheit in solchen Fällen vorräthig zu haben, in welchen es viel darauf ankommt, so halte man lieber eine verdünnte Essigsäure zu solchen Zwecken und unter gedachtem Namen vorräthig, die aus 1 Theil nach dem von der *Pharmacopoea borussica* angegebenen Verfahren erhaltener concentrirter Essigsäure und 6 Theilen Wasser, oder aus einem Theile der nach Buchholz Vorschrift gewonnenen Essigsäure und 12 Theilen Wasser gemischt ist.

§. 213.

Beste Darstellungsart einer reinen mäſsig concentrirten Essigsäure.

Anstatt des sonst in den Apotheken vorräthigen, durch die Frostkälte concentrirten Essigs (*Acetum per frigus concentratum*), schrieben die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* die oben §. 205. angeführte Verfahrungsart, zur Gewinnung einer mäſsig concentrirten Essigsäure (*Acidum aceticum concentratum*) vor. In Erwägung aber, daſs solche kaum halb so vortheilhaft ist, als die von Bucholz angegebene Ausscheidungsmethode einer concentrirten Essigsäure aus

dem essigsauren Bley, (denn nach letzterer wird, wie sich leicht berechnen läſst, durch fast gleiche Unkosten und mit weit weniger Umständen, eben so viel Säure als nach jenem Verfahren gewonnen, und die erhaltene Säure ist auch von Salzsäure frey, und doppelt so stark als die nach der *Pharmacopoea borussica*,) so führe ich hier das Verfahren Bucholz ausführlich an:

In einen geräumigen, von den darin zu behandelnden Materien nur bis auf ¾ gefüllt werdenden, Kolben mit etwas kurzem und weitem Halse gebe man 64 Theile (64 Unzen) gepülvertes reines essigsaures Bley (Bleyzucker), gieſse auf solche ein Gemisch von 18¾ Theilen (18¾ Unzen) reiner englischer, oder anderer von flüchtiger krystallisirbarer Schwefelsäure gereinigter Schwefelsäure und 30 Theilen (30 Unzen) Wasser, lege den Kolben etwas tief ins Sandbad, lutire einen paſslichen Helm durch starken Mehlkleister auf, und lege eine geräumige Vorlage vor. So zugerichtet bringe man das Gemenge zum Destilliren, und erhalte es darin bey zuletzt allmählig etwas steigender Hitze, so lange noch etwas bedeutendes destillirt. Das Destillat wird 64 Theile (64 Unzen) betragen. Um es völlig gereinigt von etwas schwefeliger Säure darzustellen, die es immer enthält, so gebe man es wieder zurück in den vorher gereinigten Kolben, oder auch in einen andern kleinern, setze 2 Theile (2 Unzen) sehr fein gepülvertes Manganoxyd, und 1 Theil (1 Unze) essigsaures Bley hinzu, und destillire nach anlutirtem Helm und vorgelegter Vorlage, wie vorhin, alles bis zur Trockne bey mäſsigem Feuer über.

Die hierdurch erhaltene gegen 62 Theile betragende concentrirte Essigsäure hebe man in saubern Gefäſsen gegen alles Fremdartige wohl verwahrt auf. Sie ist noch einmahl so stark, als die nach der Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* zu erhaltende; denn 4 Theile von dieser sättigen erst 1 Theil trocknes gereinigtes Potaschenkali, da 2 Theile von jenem schon 1 Theil

davon ſättigt. Iſt man daher genöthigt, eine Eſſigſäure von der Stärke, wie die, welche man nach der Vorſchrift der *Pharmacopoea boruſſica* erhält, vorräthig zu halten, ſo vermiſche man ſie dazu mit gleich viel deſtillirtem Waſſer, und hebe ſie unter dem Namen *Acidum aceticum concentratum* ſ. *Acetum concentratum Pharm. boruſſ.* auf.

§. 214.

Beſte Darſtellungsart der concentrirteſten Eſſigſäure.

Zur Darſtellung der concentrirteſten Eſſigſäure (*Acidum aceticum concentratiſſimum*, *Acidum aceti cryſtalliſabile*), auch Lowitz'ens Eiseſſig (*Acetum glaciale* ſ. *cryſtalliſabile Lovitzii*) genannt, bedient man ſich am beſten folgender Methode: An eine ins Sandbad gelegte, ſo geräumige gläſerne Tubulatretorte, daſs ſie nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen angefüllt wird, und die mit einem etwas weiten Tubulus verſehen iſt, kütte man eine ebenfalls wohl geräumige, noch 2 bis 3 Mahl ſo groſse gläſerne Vorlage durch einen Kütt von Gyps und ſtarkem Mehlkleiſter an, lege den Bauch der Vorlage in kaltes Waſſer oder Schnee, und wenn das Lutum gehörig ausgetrocknet iſt, ſo gebe man durch den Tubulus 3 Theile (3 Pfd.) concentrirte Schwefelſäure hinzu und trage dann allmählig 3 Theile (3 Pfd.) trocknes, von ſalzſaurem Kali freyes eſſigſaures Kali in kleinen Portionen hinzu und verſchlieſse dabey jedes Mahl den Tubulus ſchnell, zuletzt aber füge man noch 1 Theil concentrirte Schwefelſäure hinzu, und verwahre den Tubulus mit naſſer Blaſe gehörig. Nun laſſe man den ganzen Apparat eine Zeit lang ruhig ſtehen, und wenn von ſelbſt nichts mehr deſtillirt, ſo gebe man mäſsig Feuer, ſo daſs die Tropfen nur ſehr langſam und in Begleitung grauer Nebel übergehen. Wenn bey etwas verſtärktem Feuer die Tropfen nur ſehr langſam erſcheinen, und die grauen oder weiſsen Nebel aufhören, ſo wechſele man

die Vorlage; denn nun geht bey noch ſtärkerem Feuer wäſſerige Säure, die man zu einem andern Behufe aufheben kann, über. Auf dieſe Art erhält man von 3 Pfund oder 48 Unzen eſſigſaurem Kali beynahe 25 bis 28 Unzen der concentrirteſten Eſſigſäure. Da dieſes Deſtillat immer etwas ſchwefelige Säure enthält, ſo iſt es nöthig, daſs man es mit dem achten Theile fein gepülvertem Manganoxyde und dem 16ten Theile eſſigſaurem Kali einige Stunden in einer Tubulatretorte in Digeſtion ſetzt, und endlich darüber bey behutſam regiertem Feuer in eine genau angeküttete und kalt gehaltene Vorlage abdeſtillirt. Das erhaltene reine Deſtillat hebe man nun in mit wohl eingeſchmirgelten Glasſtöpfeln verſehenen Gläſern an kühlen Orten auf. Bey dieſer Arbeit hat man auſser der behutſamen Regierung des Feuers vorzüglich dahin zu ſehen, daſs die Vorlage möglichſt kalt gehalten werde, damit die flüchtige Säure das Lutum nicht wegſtoſse oder durchdringe, und dadurch zu Verluſt Anlaſs gebe, ſondern ſich leicht verdichten könne.

Der Rückſtand in der Retorte kann auf die noch anzuzeigende Art zu ſaurem ſchwefelſauren Kali dargeſtellt und alsdann zur Ausſcheidung einer concentrirteſten Eſſigſäure aus dem Bleyzucker nach **Brandenburg's** Vorſchrift benutzt werden.

§. 215.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der verdünnten reinen, der concentrirten und der concentrirteſten Eſſigſäure.

Der Vorgang bey der durch Deſtillation gewonnenen verdünnten reinen Eſſigſäure iſt folgender: Durch die Einwirkung des Wärmeſtoffs auf den Eſſig im Deſtillirgefäſse wird ſolcher allmählig dermaaſsen verflüchtigt, in Dampf verwandelt, und in dem kühlern Helme und der Kühlfaſsröhre wieder zum flüſſigen Zuſtande ver-

dichtet, daſs zuerſt die flüchtigern, dem Eſſig noch beygemiſchten, durch deſſen Säure etwas ätheriſirten geiſtigen Theile, hierauf die weniger flüchtigen wäſſerigen Theile mit weniger Säure deſtilliren, und endlich eine immer ſtärkere mit weniger Waſſer gemiſchte Säure übergeht. Wenn endlich im Fortgange der Deſtillation die noch in der Blaſe befindliche Säure in Verbindung mit dem beygemiſchten Schleim, Extractivſtoff u. dergl. eine gewiſſe Dichtigkeit und Feuerbeſtändigkeit angenommen hat, folglich zu ihrer Deſtillation eine ſtärkere Hitze erforderlich iſt, ſo werden die beygemiſchten Stoffe mehr oder weniger durch den Einfluſs der Wärme zerſtört, und entwickeln unter andern ein brenzliches Oel, das dem zuletzt übergehenden concentrirten Eſſig einen brenzlichen unangenehmen Geruch mittheilt, weshalb alsdann, ehe man dem Eſſig Kohlenpulver zuſetzte, die Deſtillation unterbrochen werden muſste, und ein groſser Antheil der ſtärkern feuerbeſtändigern Eſſigſäure im Rückſtande blieb. Durch den Zuſatz des Kohlenpulvers in dem angegebenen Verhältniſſe wird aber jenem Nachtheil in der Art abgeholfen, daſs dadurch der Extractivſtoff und Schleim des Eſſigs theils zerſtört, theils eingeſogen wird, und nun die Deſtillation weit länger fortgeſetzt und ein ſtärkerer reinerer deſtillirter Eſſig erhalten werden kann.

Der Vorgang bey der Bereitung der concentrirten Eſſigſäure auf die angeführte Art iſt folgender: Die Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Bleyoxyde des eſſigſauren Bleyes zum ſchwefelſauren Bley, einem ſehr ſchwer auflöslichen Körper, wodurch die vorher damit verbunden geweſene Eſſigſäure frey wird, an das Waſſer tritt, alsdann durch den Wärmeſtoff zu Dampf aufgelöſt und ausgedehnt ſich in Verbindung mit dem beygemiſchten Waſſer verflüchtigt, in dieſem Zuſtande an den kühlern Orten des Deſtillirapparats, dem Helm und der Vorlage, den Wärmeſtoff wieder abtritt und ſich zu einer Flüſſigkeit wieder verdichtet. Den durch das bey-

gemischte Wasser vermehrten gegenseitigen Berührungspunkten ist es zuzuschreiben, dass die Abscheidung der Essigsäure vollständiger und leichter geschieht und die Essigsäure weniger schwefelige Säure enthält, als wenn sie mit der vorgeschriebenen nöthigen Menge Schwefelsäure allein destillirt wird. Dass die concentrirte Essigsäure bisweilen etwas schwefelige Säure enthält, davon liegt wohl die Ursache theils in den Umständen, dass bey Anwendung der gewöhnlichen nordhäuser Schwefelsäure die derselben beygemischte flüchtige wasserleere Schwefelsäure durch die Einwirkung eines Theils Essigsäure in einen desoxydirtern Zustand, in die flüchtigere schwefelige Säure übergeht, oder dass der bey der Ausscheidung der Essigsäure aus dem essigsauren Bley noch überschüssig angewendete geringe Antheil vollkommner Schwefelsäure selbst am Ende der Destillation bey der stärkern Hitze, auf einen Antheil, der Essigsäure oder dem Bleyzucker vielleicht noch beygemengt gewesenen schleimigen oder sonstigen Stoffen organischer Abkunft wirkt, solchen einen Antheil Sauerstoff mittheilt und dadurch selbst in schwefelige Säure übergeht.

Die Abscheidung dieses Antheils schwefeliger Säure auf die angezeigte Weise findet aus folgenden Gründen Statt: Die schwefelige Säure entzieht dem schwarzen oder vollkommenen Manganoxyde einen Antheil Sauerstoff, und wird dadurch wieder in die feuerbeständige Schwefelsäure verwandelt, diese tritt zum Theil an den Antheil des durch sie desoxydirten Manganoxyds, und bildet schwefelsaures Mangan; ein anderer Antheil bleibt frey; zur Feuerbeständigmachung dieses dient ein Antheil zugesetztes essigsaures Bley, an dessen Bleyoxyd sie tritt und damit feuerbeständiges schwefelsaures Bley bildet, in welcher Verbindung sie bey der Rectification zurückgehalten wird, u. s. f.

Die Abscheidung der concentrirtesten Essigsäure aus dem essigsauren Kali, nach der neuern oben angeführten Lowitz'schen Vorschrift, hängt von folgenden

Urſachen ab: Die mit dem eſſigſauren Kali in Berührung geſetzte Schwefelſäure vereinigt ſich mit deſſen Kali zum ſchwefelſauren Kali, und die ausgeſchiedene Eſſigſäure wird durch die Wärme in dampfförmigen oder gasförmigen Zuſtand verſetzt, dadurch an die kältern Orte des Apparats zu gehn genöthigt, wo ſie ihren Wärmeſtoff wieder abſetzt und in den tropfbar flüſſigen Zuſtand zurücktritt. Die Vorlage muſs deshalb möglichſt kalt gehalten werden, damit die elaſtiſchen Dämpfe der concentrirteſten Eſſigſäure ſich ſchnell genug verdichten können, ohne welche Vorſicht ſie leicht das Lutum abtreiben, oder die Gefäſse zerſprengen könnten. Die ſo groſse Menge von Schwefelſäure, mit welcher nach obiger Vorſchrift das eſſigſaure Kali zur Darſtellung der concentrirteſten kryſtalliſabeln Eſſigſäure in Berührung geſetzt wird, iſt deshalb nöthig, weil dadurch das Kryſtallwaſſer des eſſigſauren Kali's eingeſogen und feuerbeſtändiger gemacht wird, welches ſonſt die deſtillirende Eſſigſäure zu ſehr verdünnen und ſchwächen würde. Auf der ſehr groſsen Flüchtigkeit der waſſerfreyen Eſſigſäure, und auf der durch die Anziehung von der überſchüſſig zugeſetzten concentrirten Schwefelſäure bewirkten gröſsern Feuerbeſtändigkeit des Kryſtallwaſſers des eſſigſauren Kali's, wodurch vermittelſt behutſam regierten Feuers die Abſonderung beider gar leicht bewirkt werden kann, beruht die Darſtellung der waſſerfreyen concentrirteſten Eſſigſäure.

Die Beymiſchung und Abſcheidung der ſchwefeligen Säure beruhet auf den ſchon vorhin angeführten Urſachen, und darauf, daſs die durch den Zuſatz von Manganoxyd gebildete Schwefelſäure an das Kali des zugeſetzten eſſigſauren Kali's tritt, und dadurch gebunden wird; nur daſs erſtere, die Beymiſchung der ſchwefeligen Säure nämlich, wegen der gröſsern Menge der bey dieſer Arbeit anzuwenden nöthigen freyen Schwefelſäure leichter möglich wird.

§. 216.

Beschreibung der Eigenschaften der concentrirtesten, der concentrirten und der verdünnten reinen Essigsäure.

Die reine concentrirteste Essigsäure ist eine ungefärbte vollkommen durchsichtige tropfbare Flüssigkeit, die eine Eigenschwere von 1,055 besitzt, weisse Nebel ausstöfst, bey dem zweyten oder dritten Grade der Reaumurschen Scale über dem Gefrierpunkt in prismatischen, nadelförmigen, auch blätterigen und andern Krystallen krystallisirt, und erst bey einer Temperatur von etwas über 10° Reaumur wieder flüssig wird. Sie besitzt einen sehr sauren angenehmen Geschmack und einen höchst durchdringenden aromatischen (nicht schwefeligen) Geruch. Sie ist sehr leicht zu verflüchtigen und undestillirbar, ohne zerlegt zu werden. Wird sie in Dampfgestalt durch glühende Glasröhren geleitet, so erlangt sie blofs einen etwas brenzlichen Geruch. Beym Hindurchstreichen aber durch glühende eiserne Röhren, wird sie völlig zerstört, und ihre Bestandtheile treten zum kohlenstoffsauren Gase und Kohlenwasserstoffgase zusammen, und das Eisen wird vollkommen oxydirt. Sie brennt, wenn sie bis zum Verflüchtigen erhitzt worden ist, bey Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme. Mit Wasser verbindet sie sich in allen Verhältnissen, und zieht auch solches aus der Luft an. Durch Salpetersäure wird sie zerstört und in Wasser und Kohlenstoffsäure verwandelt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich besonders dadurch auszeichnen, dafs sie in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weisse Nebel von Essigsäure entwickeln. Sie soll in 100 Theilen 13,94 Wasserstoff, 35,81 Kohlenstoff, und 50,19 Sauerstoff enthalten.

Die reine concentrirte, auf die oben angeführte Art aus dem essigsauren Bley gewonnene Essigsäure, besitzt zwar Durchsichtigkeit und Ungefärbtheit mit der con-

concentrirten gemein; allein ihre Eigenschwere ist nur 1,030, auch stöfst sie keine Nebel aus, krystallisirt nicht, riecht bedeutend weniger sauer, jedoch angenehm, und schmeckt auch weniger sauer, jedoch ebenfalls angenehm. Sie ist auch leicht zu verflüchtigen und destillirbar, ohne zerlegt zu werden, erfordert jedoch eine etwas stärkere Hitze. Gegen die Salzbasen verhält sie sich wie die concentrirteste Essigsäure, nur mit weniger Kraft. Durch die Salpetersäure wird sie weniger leicht zerlegt als die concentrirteste, und so auch durch glühendes Eisen. 2 Theile davon sättigen 1 Theil trocknes, gereinigtes, kohlenstoffsaures Potaschenkali.

Die reine verdünnte, aus dem Essig durch Destillation abgeschiedene Essigsäure (der destillirte Essig), besitzt alle die angeführten Eigenschaften der concentrirten Essigsäure, nur in einem weit geringern Grade. Ihr Geschmack ist schwächer, aber rein und merklich sauer, und ihr Geruch eben so, dabey etwas geistig, nur darf er nicht brenzlich seyn. Ihre Eigenschwere wechselt zwischen 1,010 und 1,015 nach der Güte des dazu verwendeten Essigs. 18 bis 20 Theile desselben müssen wenigstens 1 Theil trocknes, unvollkommen kohlenstoffsaures Kali (*Kali subcarbonicum*) vollkommen sättigen.

§. 217.

Prüfung der verschiedenen Arten Essigsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der verschiedenen Arten Essigsäure lassen sich folgende annehmen: 1) die durch eine zu grosse Menge beygemischtes Wasser, wodurch die verschiedenen Säuren zu geschwächt erscheinen; 2) die durch Schwefelsäure und schwefelige Säure bey der concentrirtesten und concentrirten Essigsäure, wenn solche nicht durch Rectification über schwarzes Manganoxyd und essigsaures Bley, oder essigsaures Kali davon getrennt worden sind; 3) die durch Salzsäure bey

der concentrirteſten Eſſigſäure, wenn zu ihrer Darſtellung ein ſalzſaures kalihaltiges, eſſigſaures Kali genommen wurde, und die Salzſäure nicht durch Rectification über eſſigſaures Kali abgeſchieden worden iſt; 4) die durch Bley, wenn bey der Deſtillation der concentrirten Eſſigſäure aus dem eſſigſauren Bley nicht ſauber verfahren worden, oder von der Miſchung etwas übergeſprützt iſt, welches bisweilen der Fall leicht ſeyn kann, wenn die Deſtillation aus einer Retorte veranſtaltet wurde; 5) die durch brenzliches Oel, bey der durch Deſtillation dargeſtellten ſchwachen Eſſigſäure, wenn die Deſtillation zu lange fortgeſetzt, oder nicht mit Kohlenzuſatz veranſtaltet war.

Die erſte Verunreinigung, die durch Waſſer, giebt theils der ſchwächere Geruch und Geſchmack, theils die verminderte Sättigungscapacität zu erkennen.

Die Verunreinigung der concentrirten Eſſigſäure durch ſchwefelige Säure, und des deſtillirten Eſſigs durch brenzliche Eſſigſäure, giebt ſchon der Geruch deutlich zu erkennen.

Die Verunreinigung durch Schwefelſäure läſst ſich entdecken, wenn man zu der zu prüfenden Eſſigſäure einige Tropfen einer Auflöſung von eſſigſaurem Baryt hinzufügt, und dadurch ein weiſser Niederſchlag entſteht, der ſich beym Verdünnen mit Waſſer nicht wieder auflöſen läſst, und welcher ſchwefelſaures Baryt iſt, wenn er mit concentrirter Salzſäure übergoſſen, keine ſchwefelige Säure entwickelt. Die Gegenwart der Salzſäure entdeckt man, wenn durch Zuſatz einiger Tropfen einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber, ein flockiger, geronnener Milch ähnlicher Niederſchlag von ſalzſaurem Silber entſteht.

Die Verunreinigung durch Bley läſst ſich dadurch darthun, wenn etwas der einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, mit 2 bis 3 Mahl ſo viel Waſſer verdünnten Eſſigſäure, mit ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Waſſer vermiſcht, einen bräunlichen oder ſchwärzlichen Nie-

derschlag von hydrothionsaurem Bley bildet. Dieser so eben angeführten Verunreinigung könnte auch ein destillirter Essig unterworfen seyn, der aus einer Blase mit einem Helme und Kühlfassröhre von bleyhaltigem Zinn destillirt worden wäre, und bey ihm auch diese Verunreinigung auf dieselbe Art zu entdecken seyn.

b) Von der Zitronensäure.

(Acidum citricum s. pomorum citri.)

§. 218.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Scheele, der mit so mancher wichtigen Entdeckung die Chemie bereicherte, entdeckte auch zuerst 1784 das Verfahren, dessen man sich jetzt noch, mit nur wenigen Abänderungen, bedient, durch kohlenstoffsaures Kalk und Schwefelsäure die Zitronensäure im gereinigten krystallisirten Zustande darzustellen; und lehrte viele ihrer Eigenschaften in diesem Zustande.

M. s. hierüber Bergmann's *Opusc. physic. chemic.* Vol. III. p. 372., und v. Crell's chemische Annalen, 1784. B. II. S. 23.

Westrumb war 1788 mit Versuchen beschäftigt, über diesen Gegenstand mehr Licht zu bringen. Er fand unter andern dabey, dass 4 Pfund (64 Unzen) Zitronensaft zur Abscheidung und Neutralisirung der Säure 3 Unzen Kreide nöthig haben, 5 Unzen 1 Drachme zitronensaures Kalk liefern, dass dieses 5 Loth 3 Quentchen rectificirte englische Schwefelsäure zur Abscheidung der Säure erfordere, und dass sich daraus 3 Unzen 3 Drachmen feste Zitronensäure abscheiden lasse.

M. s. hierüber dessen kl. phys. und chemische Abhandlungen, B. II. H. 1. S. 253.

1791 machte Richter ein neues vortheilhaftes Verfahren, die Zitronensäure aus dem Zitronensafte

rein darzustellen, bekannt, das jedoch für den gewöhnlichen Apotheker deshalb nicht empfehlungswerth ist, weil Bleyzucker dabey angewendet wird, welchen man bey dem Scheele'schen Verfahren nicht nöthig hat. Das Wesentlichste dieses Verfahrens besteht in Folgendem: Der Zitronensaft wird mit kohlenstoffsaurem Kali neutralisirt, der filtrirten Auflösung so lange eine Auflösung von essigsaurem Bley zugesetzt, als noch ein weisser Niederschlag von zitronensaurem Bley entsteht, welcher, nachdem er wiederholt ausgewaschen worden ist, mit so viel Schwefelsäure zerlegt wird, als zur Zerlegung der zur Niederschlagung der Zitronensäure gebrauchten Menge essigsauren Bleyes nöthig ist u. s. f.

M. s. hierüber Richter über die neuern Gegenstände der Chemie, 1 Stück. 1799. S. 71 u. f.

Noch ein anderes Verfahren, die reine Zitronensäure aus dem Zitronensafte zu scheiden, schlug Brugnatelli gegen das Jahr 1796 vor, welchem zu Folge man durch wiederholtes Reinigen des frischen Zitronensaftes mit dem vierten Theil Alkohol den Schleim absondern, den Weingeist von der Säure wieder abziehn, und durchs Verdunsten der rückständigen Säure bis zur Syrupsdicke dieselbe in Krystallen abscheiden soll. Welches Verfahren aber noch nicht durch die Erfahrung Anderer bestätigt worden ist.

M. s. hierüber dessen Abhandlung in v. Crell's chemischen Annalen, 1797. S. 160., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 5. B. 1. St. S. 182.

Dize fand um das Jahr 1798, dass man zur Sättigung der Säure in 100 Pfund gutem Zitronensafte $6\frac{1}{4}$ kohlenstoffsaures Kalk (Kreide) nöthig habe, und dass das dadurch erhaltene zitronensaure Kalk $6\frac{1}{4}$ Pfund trocken betrage. Zur Zerlegung von 100 Theilen zitronensaures Kalk, schreibt er 500 Theile Schwefelsäure von 19° der Beaumé'schen Scale vor.

M. s. hierüber dessen *Mémoire sur la cristallisation et les propriétés de l'acide citrique*, im *Journal de la soc. d. Pharmaciens.*

Paris, *ann*. V. No. 6. pag. 42., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 6. B. 2. St. S. 205, und Scherer's Journal, 2. B. 1799. S. 707—711.

Süerſen zeigte 1801, daſs das von Scheele angegebene, durch Dize beſtätigte Verhältniſs des Zuſatzes der Schwefelſäure zum zitronenſauren Kalke, wie 1 : 2, wenn man eine Schwefelſäure von 1,850 anwendet, bis auf eine Kleinigkeit das richtigere ſey.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung im Berliniſchen Jahrbuche auf das Jahr 1805. S. 175—244.

§. 219.

Beſte Darſtellungsart der Zitronenſäure im reinen kryſtalliſirten Zuſtande.

Um die reine Zitronenſäure (*Acidum citricum*) darzuſtellen, verfährt man am beſten folgender Maaſsen: In einem Keſſel von reinem engliſchen Zinn, oder in einer geräumigen feuerfeſten wohlglaſurirten Schale, bringe man vermittelſt Kohlenfeuer eine beliebige Menge klaren filtrirten friſchen Zitronenſaft zum Sieden, ſetze hierauf allmählig unter beſtändigem Umrühren mit einem porcellanenen oder gläſernen Spatel, durch Schlämmen und Auswaſchen gereinigte Kreide, oder beſſer feingepülverten Kalkſpath, oder carrariſchen Marmor ſo lange hinzu, bis ſich das bey jedem vorherigen Hinzuſetzen ſich zeigende Aufbrauſen der entweichenden Kohlenſtoffſäure nicht mehr äuſsert, und das in die Flüſſigkeit getauchte Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, wozu man auf 100 Theile guten Zitronenſaft gegen 6 bis 7 Theile nöthig haben wird. Jetzt entferne man das Geſchirr vom Feuer, und hat man ſich eines Keſſels von Zinn zur Sättigung bedient, ſo gieſse man deſſen ganzen Inhalt in einen irdenen Topf, und ſtelle dieſen zur ruhigen Abſonderung eines noch aufgelöſt ſeyenden Antheils zitronenſauren Kalks 24 bis 48 Stunden wohl bedeckt an einem kalten Orte bey Seite,

giefse hierauf die über dem zitronenfauren Kalke ftehende klare Flüffigkeit behutfam ab, gebe auf den Rückftand noch einige Mahle oder fo lange bis die davon ablaufenden Abwafchflüffigkeiten gefchmacklos und ungefärbt ablaufen, und das zitronenfaure Kalk felbft völlig weifs geworden ift, 4 bis 6 Mahl fo viel warmes Waffer als es beträgt, unter jedesmahligem ftarken Bewegen der Maffe, fondere jedes Mahl durch ruhiges Stehen und behutfames Abgiefsen die Abwafchflüffigkeiten vom zitronenfauren Kalke und trockne diefes auf fauberes weifses Filtrirpapier gebracht völlig aus. In diefem Zuftande übergiefse man das zitronenfaure Kalk in einem gläfernen Kolben oder faubern fteinernen Topfe mit halb fo viel als es wiegt, reiner rectificirter und von flüchtigen Stoffen befreyeter Schwefelfäure von 1,850 Eigenfchwere, die man vorher mit 8 Mahl fo viel deftillirtem Waffer vermifcht hat, fetze das Gemenge zur 48 bis 72ftündigen Digeftion in ein Sandbad und vermehre die gegenfeitigen Berührungspunkte durch behutfames Umrühren mit einem gläfernen Spatel, Röhre und dergl. Hierauf bringe man das Gemenge zum ruhigen Ablagern des entftandenen fchwefelfauren Kalks an einen kühlen Ort, laffe es eine dazu gehörige Zeit ftehen, fondere die überftehende, die Zitronenfäure aufgelöft enthaltende Flüffigkeit durchs Abgiefsen und durchs Aufgiefsen auf ein fauberes ausgekochtes leinenes Tuch möglichft ab, wafche den Rückftand noch 1 bis 2 Mahl mit 8 Mahl fo viel deftillirtem Waffer als es dem Umfange nach beträgt, aus, trenne die Flüffigkeit auf die eben angezeigte Art vom fchwefelfauren Kalk, und ziehe jetzt davon in einer geräumigen Retorte nach Maafsgabe der Menge derfelben auf 1, 2 bis 3 Mahl fo viel Flüffiges ab, dafs der Rückftand noch dem vierten Theile des anfangs zur Verdünnung der Schwefelfäure angewendeten Waffers gleich kommt. Die fo verdichtete faure Flüffigkeit fondere man durch ein ausgekochtes feines leinenes Tuch von dem noch abgefchiedenen

schwefelsauren Kalk und rauche sie in einer porcellanenen oder gläsernen Schale im Sandbade bis zur mäfsig starken Syrupsconsistenz ab, sondere sie nochmals vermittelst des Durchgiefsens durchs vorige leinene Tuch von etwas noch abgeschiedenem schwefelsauren Kalke ab, gebe sie in die vorige oder in eine kleinere Schale zurück, und stelle sie wohl bedeckt und gegen Staub gesichert zum allmähligen Verdunsten an einen warmen Ort, im Sommer in den Sonnenschein und im Winter in die Nähe des Stubenofens, wodurch die Zitronensäure in gelblich gefärbten Krystallen anschiefsen wird. Wenn sich solche beym fortgesetzten allmähligen Verdunsten nicht mehr vermehren, so trenne man sie durchs Abtröpfeln vom flüssigen schmierigen unkrystallisirbaren Rückstande, und um die Zitronensäure um so sicherer und leichter von einem geringen Antheile anhängender freyen Schwefelsäure zu reinigen, so wasche man die abgesonderten Krystalle davon mit etwas Weinalkohol schnell ab, und vollende deren Reinigung durch neues Auflösen in 8 Theilen kaltem Wasser, wobey noch etwas schwefelsaures Kalk zurückbleiben wird, von welchem man die Auflösung ruhig abgiefst, ferner durch ½stündiges Sieden der Auflösung in einem gläsernen Kolben oder irdenen Schale mit einer, den 20sten Theil der aufgelösten Zitronensäure betragenden Menge frisch geglüheter, harter, gröblich gepülverter und von Asche und von allem feinen Pulver vollkommen abgesonderter Kohlen, Filtriren durch reines weifses Fliefspapier, oder Koliren durch das vorhin gebrauchte dichte leinene Tuch und Krystallisiren der wasserklaren Flüssigkeit.

Sollte, was der Fall bey dem angegebenen Verhältnisse nicht leicht seyn kann, die Flüssigkeit zu viel freye Schwefelsäure enthalten, so dafs dadurch das Krystallisiren der Zitronensäure verhindert würde, so mufs man zur Abscheidung derselben allmählig so viel kohlenstoffsaures Kalk hinzufügen, bis durch zu etwas der filtrirten Säure hinzugesetztes salpetersaures Baryt kein

merklicher Niederschlag mehr erfolgt. Sollte gegentheils, was ebenfalls aus dem angeführten Grunde nicht zu erwarten steht, nicht so viel Schwefelsäure zu dem zitronensauren Kalke hinzugefügt worden seyn, um solchen völlig zu zerlegen, so daſs solcher die Darstellung der reinen Zitronensäure wegen seiner Leichtauflöslichkeit verhinderte, so muſs nach Maaſsgabe desselben noch etwas Schwefelsäure hinzugefügt werden; um so mehr, da ein geringer Ueberschuſs derselben zur Zerstörung und Abscheidung des Schleims von der Zitronensäure sehr behülflich ist, übrigens aber wie angegeben verfahren werden. Noch zu bemerken ist es, daſs die Entfärbung der Zitronensäure auch durchs Hinzutröpfeln einer geringen Portion reiner Salpetersäure zu der siedenden Auflösung der krystallisirten Zitronensäure bewirkt werden kann, nur daſs dabey ein Theil Zitronensäure zerstört wird, und der Geruch von salpetriger Säure der Zitronensäure gern anhängt.

§. 220.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der reinen Zitronensäure aus dem Zitronensafte.

Der Zitronensaft ist als eine Auflösung der reinen Zitronensäure im Wasser anzusehen, welcher noch etwas Aepfelsäure, Schleim, färbender Stoff und Extractivstoff beygemischt ist. Um die Zitronensäure von diesen Beymischungen zu trennen, so wird das kohlenstoffsaure Kalk hinzugefügt, welches, wenn es mit dem erwärmten Zitronensafte in Berührung kommt, sich mit der Zitronensäure und der Aepfelsäure zum zitronensauren und äpfelsauren Kalke vereinigt, wobey die mit dem Kalke vorher verbunden gewesene Kohlenstoffsäure unter aufbrausendem Geräusch entweicht. Das entstandene zitronensaure Kalk fällt dabey wegen seiner Schwerauflöslichkeit zu Boden und in der überstehenden Flüssigkeit befindet sich, nebst dem auflöslichen äpfelsauren

Kalke, der Schleim, Extractivstoff und färbende Antheil; jedoch fällt auch ein geringer Antheil Schleim und färbender Stoff mit dem zitronensauren Kalke nieder, zu dessen Entfernung eben das sorgfältig wiederholte Auswaschen nöthig wird, und ohne welche Vorsicht die Zitronensäure noch mehr damit verunreinigt werden würde. Aus der ersten von dem zitronensauren Kalke abgeschiedenen Flüssigkeit läfst sich durch Alkohol äpfelsaures Kalk abscheiden, aus welchem durch eine gleiche Behandlung wie mit dem zitronensauren Kalk durch Schwefelsäure Aepfelsäure dargestellt werden kann. Das ruhige, eine Zeitlang dauernde Hinstellen der Flüssigkeit, aus welcher die Säure durch kohlenstoffsaures Kalk ist getrennt worden, ist deshalb nöthig, damit sich noch eine gute Portion aufgelöstes zitronensaures Kalk daraus abscheiden könne, welches etwas langsam und bisweilen erst nach einigen Tagen geschieht. Die Abscheidung der Säure aus dem niedergeschlagenen zitronensauren Kalke durch Schwefelsäure ist theils der Erfolg der gröfsern Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Kalke des zitronensauren Kalks, welcher sich damit zum schwefelsauren Kalk (Gyps) vereinigt, während die Zitronensäure an die Flüssigkeit tritt, theils der Leichtauflöslichkeit der Zitronensäure und der Schwerauflöslichkeit des schwefelsauren Kalks. Die Darstellung der Zitronensäure in reinem krystallisirten Zustande aus der durch lebhaftes Verdunsten concentrirten Auflösung, durch allmähliges Verdunsten, erfolgt durch die eigenthümlichen gegenseitigen Anziehungskräfte ihrer allmählig ausgeschieden werdenden Massentheilchen, wodurch sie sich zu gröfsern ihrer Natur angemessenen regelmäfsigen Massen zu vereinigen streben, welcher Erfolg durch ein zu stürmisches und unruhiges Krystallisiren verhindert wird. Dafs sich bey diesem Verdunsten der flüssigen Zitronensäure noch immer schwefelsaures Kalk abscheidet, beruhet in der Auflöslichkeit desselben in grofsen Mengen Wasser, die durch die freye Zitronen-

säure verstärkt wird und bey der durchs Verdunsten bewirkten Entfernung und allmähligen Verringerung des Auflösungsmittels nothwendig wieder abgeschieden werden muss. Die Behandlung der durch die erste Krystallisation erhaltenen Zitronensäure zur Wegnahme der freyen Schwefelsäure mit Alkohol geschieht deshalb, damit desto leichter die bey der zweyten Krystallisation erhaltenen Krystalle völlig gereinigt davon erscheinen, und zwar deshalb mit Alkohol, damit neben der Schwefelsäure nicht zu viel Zitronensäure aufgelöst werde, welches der Fall seyn würde, wenn man dazu Wasser anwendete. Das Kochen der aufgelösten Säure mit Kohlenpulver geschieht deshalb, damit dadurch der der Säure noch anhängende Schleim und Färbestoff zerstört und von solcher abgeschieden werde. Von Asche und feinem Pulver müssen die zur Reinigung der Zitronensäure angewendeten Kohlen deshalb befreyet seyn, damit erstens durch jene nicht ein Antheil Säure neutralisirt, und zweytens durch diese nicht die Absonderung der gereinigten Säure erschwert werde, da ein zu feines Kohlenpulver bisweilen ein mehrmahliges Filtriren oder Koliren zur völligen Reinigung der Säure von demselben nöthig macht.

§. 221.

Beschreibung der Eigenschaften der reinen Zitronensäure.

Die Zitronensäure krystallisirt in Octaëdern, auch rautenförmigen Säulen, deren Seitenflächen gegen einander unter einem Winkel von 160° bis 170° geneigt und auf beiden Seiten vierseitig zugespitzt sind. Sie ist ungefärbt, geruchlos, schmeckt stark, doch angenehm sauer und bleibt unverändert an der Luft. Auf glühenden Kohlen erhitzt, schmilzt sie, schwillt darauf auf, stösst einen scharfen stechenden, dem gebrannten Zucker ähnlichen Dampf aus und hinterläst wenig Kohle. In verschlossenen Gefäsen der trockenen Destillation

unterworfen, wird ſie zum Theil unverändert verflüchtiget, zum Theil wird ſie zerſetzt, und liefert Eſſigſäure, Kohlenſtoffſäure und etwas Kohlenwaſſerſtoffgas und als Rückſtand bleibt ein wenig Kohle. Sie iſt in Waſſer ſo auflöslich, daſs ſie nur die Hälfte ihres eigenen Gewichts ſiedendes und $\frac{3}{4}$ kaltes zu ihrer Auflöſung bedarf. Durchs Erhitzen mit Schwefelſäure wird ſie in Eſſigſäure, und mit der Salpeterſäure in Sauerkleeſäure und Eſſigſäure verwandelt. Mit den Salzbaſen vereinigt ſie ſich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze (zitronenſaure Salze). Von der ähnlichen Weinſteinſäure unterſcheidet ſie ſich unter andern dadurch, daſs ſie nicht wie jene mit dem Kali ein Salz mit Ueberſchuſs an Säure bildet.

§. 222.

Prüfung der Zitronenſäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen der Zitronenſäure mögen ohngefähr folgende ſeyn: 1) Die durch Schwefelſäure; 2) die durch ſchwefelſaures Kalk; 3) die durch Bley, wenn die Zitronenſäure nach Richter's Vorſchrift mit eſſigſaurem Bley dargeſtellt und nicht von jedem Hinterhalte an Bleyoxyd gereinigt worden iſt; 4) wenn anſtatt der Zitronenſäure die Weinſteinſäure angewendet wird.

Die erſte Verunreinigung, die durch Schwefelſäure, wird ſich ſchon durch das Feuchtſeyn der getrockneten Kryſtalle der Zitronenſäure entdecken, beſtimmter aber folgender Maaſsen darthun laſſen. In eine Auflöſung von etwas einer der Verunreinigung mit Schwefelſäure verdächtigen Zitronenſäure in deſtillirtem Waſſer tröpfele man eine Auflöſung von ſalzſaurem oder ſalpeterſaurem Baryt: erfolgt ein bedeutend weiſser Niederſchlag, der in dieſem Falle ſchwefelſaures Baryt iſt, ſo iſt die Gegenwart der Schwefelſäure bewieſen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch schwefelsaures Kalk, läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man neutraliſire etwas der zu prüfenden Zitronenſäure mit Aetzammonium, theile die Auflöſung in 2 Theile und ſetze zu dem einen einige Tropfen einer Auflöſung von ſauerkleeſaurem Kali und zu dem andern von ſalzſaurem Baryt: erfolgt in beiden Fällen ein Niederſchlag, ſo iſt die Gegenwart des ſchwefelſauren Kalks bewieſen; erfolgt aber kein Niederſchlag mit ſalzſaurem Baryt, jedoch einer mit ſauerkleeſaurem Kali, ſo iſt das Kalk als an die Zitronenſäure gebunden anzuſehen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Bley, würde ein auf einen Zuſatz von ſchwefelwaſſerſtoffgashaltigem Waſſer zu einer Auflöſung von etwas einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Zitronenſäure in 8 Theilen Waſſer, erfolgender brauner Niederſchlag darthun.

Die vierte Verunreinigung oder vielmehr Verfälſchung, die durch Unterſchiebung der Weinſteinſäure anſtatt der Zitronenſäure, würde theils die Vergleichung der äuſsern Merkmahle beider Säuren entdecken, noch mehr aber der Niederſchlag zu erkennen geben, welcher in ſolchem Falle entſtehen würde, wenn man von einer geſättigten Auflöſung der verdächtigen Säure, zu einer geſättigten Auflöſung des ſalzſauren Kali's etwas miſchte, denn die reine Zitronenſäure bewirkt in dieſer keinen Niederſchlag.

c) Von der Weinsteinsäure.

(Weinsalzsäure. Weinsäure. Wesentliche Weinsteinsäure. *Acidum tartaricum. Acidum tartari. Sal essentiale tartari.*)

§. 223.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Als Scheele 1769 die schwer auflösliche Verbindung untersuchte, welche entsteht, wenn man gereinigten Weinstein mit kohlenstoffsaurem Kalke und siedendem Wasser behandelt, so fand er, daſs sich solche durch Schwefelsäure zerlegen, und dadurch die mit dem Kalke verbundene Säure des Weinsteins trennen lasse. Er machte diese Entdeckung der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm bekannt, die aber darauf keine Aufmerksamkeit richtete, bis die Abhandlung, welche Scheele's Entdeckung enthielt, durch Retzius aufs neue etwas verändert, derselben überreicht wurde, worauf diese Abhandlung 1770 in die Akten der Akademie aufgenommen erschien. Jedoch scheint Scheele diese Säure anfangs bloſs flüſsig gekannt und Retzius dieselbe zuerst im trocknen Zustande dargestellt zu haben.

M. s. hierüber *Svenska Vetenskaps academiens Handlingar för år* 1770; s. v. Crell's chemisches Journal, II. Th. 1779. S. 179—188; und Erhardt's Beyträge zur Naturkunde und den damit verbundenen Wissenschaften u. s. f. Hannover und Osnabrück, 1787. 8. B. S. 78. Westrumb's kl. ph. ch. Abhandl. B. 1. H. 2. S. 227.

1779 bestimmte Klaproth genauer, in welchem Verhältniſse sowohl das kohlenstoffsaure Kalk (Kreide) dem sauren weinsteinsauren Kali (gereinigter Weinstein) zur Abscheidung dessen freyer Säure, als auch die Schwefelsäure dem entstandenen weinsteinsauren Kalk (Weinsteinselenit) zur Absonderung der Weinsteinsäure vom Kalke zugesetzt werden müſste. Nach

diesem sollte durch 9 Unzen kohlenstoffsaures Kalk die freye Säure von 32 Unzen saurem weinsteinsauren Kali abgeschieden, durch 9 Unzen starke Schwefelsäure die Weinsteinsäure wieder vom Kalk gesondert, und dadurch 10 Unzen reine Weinsteinsäure und 17 Unzen weinsteinsaures Kali erhalten werden.

M. s. hierüber Matthias v. Päken *dissertatio de sale acid. essential. tartari*. Gött. 1779, und Westrumb's kl. ph. chemische Abhandl. B. I. H. 2. S. 228.

Die Herausgeber der zweyten Auflage der *Pharmacopoea suecica* schrieben um dieselbe Zeit zur Abscheidung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten sauren weinsteinsauren Kali vor, 2 Pfund gewaschene Kreide mit 32 Pfund Wasser und 7 Pfund gereinigtem Weinstein zu kochen, das entstandene weinsteinsaure Kalk mit 2 Pfund durch 30 Pfund Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure, zur Absonderung der Weinsteinsäure daraus, zu versetzen, die Flüssigkeit von dem entstandenen schwefelsauren Kalk abzugiessen, und die Säure durch gehöriges Auswaschen von solchem völlig zu scheiden, die saure Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz zu verdunsten, das sich dabey noch ausscheidende schwefelsaure Kalk davon zu trennen und die Säure endlich durch langsames Verdunsten der Flüssigkeit in Krystallen darzustellen, wenn man sich zuvor von der Reinheit der Flüssigkeit von Schwefelsäure durchs Zumischen von einer Auflösung des salpetersauren Bleyes zu etwas der weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeit dadurch überzeugt hätte, dass der dabey entstandene Niederschlag beym Behandeln mit Salpetersäure sich in derselben völlig wieder auflöste. Gegentheils enthalte die Flüssigkeit Schwefelsäure und müsse zu deren Abscheidung noch mit etwas weinsteinsaurem Kalk auf die angeführte Weise behandelt werden.

M. s. d. *Pharmacopoea suecica*. Holm. 1779. 8.

1780 schlug Wiegleb zur Abscheidung der freyen Säure aus dem sauren weinsteinsauren Kali anstatt der

Kreide, die bisweilen eisenhaltig ist und dadurch die Weinsteinsäure gelblich färbe, um diese Verunreinigung zu vermeiden, Austerschalen vor. Von diesen hatte er zur Abscheidung der freyen Säure von 2 Pfund saurem weinsteinsauren Kali 9 Unzen nöthig, schied aus dem dadurch erhaltenen weinsteinsauren Kalk durch 10 Unzen Schwefelsäure 10 Unzen krystallisirte reine Weinsteinsäure, und erhielt 16 Unzen neutrales weinsteinsaures Kali.

M. s. hierüber v. Crell's chemisches Journal, IV. 1780. S. 42 u. f., und dessen Handbuch der Chemie, 2te Aufl. 1786. II. B. S. 69.

Bergmann stellte um das Jahr 1783 über die Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem sauren weinsteinsauren Kali, zur Ausmittelung eines bessern Verfahrens ebenfalls Versuche an, und fand, dass zur Abscheidung der freyen Säure von 100 Theilen jenes Salzes 28 Theile gewaschene Kreide nöthig wären, dass das dadurch erhaltene weinsteinsaure Kalk trocken 103 Theile und das neutrale weinsteinsaure Kali gegen 50 Theile betrage, und dass die durch Zersetzung des erhaltenen weinsteinsauren Kalks mit 30 Theilen concentrirter, durch 270 Theile Wasser verdünnter, Schwefelsäure und zwölfstündige Digestion u. s. f. ausgeschiedene Säure gegen 34 Theile ausmache. Die Prüfung auf Schwefelsäure schrieb er wie die *Pharmacopoea suecica* zu veranstalten vor. Zur Ausmittelung aber, ob das weinsteinsaure Kalk völlig zerlegt worden sey, gab er an, etwas davon wohl ausgewaschen auf glühende Kohlen zu werfen. Wenn solches unverändert bleibe, ohne schwarz zu werden, oder den Geruch nach brenzlicher Weinsteinsäure auszustossen, so wäre das schwefelsaure Kalk rein und folglich alles weinsteinsaure Kalk zerlegt. Zugleich schrieb Bergmann ein Verfahren vor, durch Aetzkalk aus dem sauren weinsteinsauren Kali alle Säure zu scheiden.

M. s. hierüber dessen *Opuscul. ph. et ch.* Vol. III. edit. nov. Lips. 1786. p. 367.

1785 theilte Göttling die Beobachtung mit, dafs der gereinigte Weinftein im Pfunde bey $3\frac{1}{2}$ Drachmen weinfteinfaures Kalk enthalte.

M. f. deffen Almanach für 1785. S. 147.

Auch Black fchrieb um das Jahr 1786 zur völligen Ausfcheidung der Säure das Aetzkalk vor.

M. f. hierüber deffen englifch. allgem. Difpenfatorium 1786. III. B. S. 289.

Faft zu gleicher Zeit machte Weftrumb die Erfahrung Remler's und Hagemann's bekannt, dafs die Weinfteinfäure gewöhnlich noch einige Procente fchwefelfaures Kalk enthalte, die fich durch Sauerkleefäure entdecken, und durchs Wiederauflöfen der Säure in wenigem kalten Waffer abfcheiden laffe.

M. f. hierüber v. Crell's ch. Annalen 1786. S. 64 u. f., und Weftrumb's kl. ph. ch. Abh. II. S. 212.

Um diefelbe Zeit machte Lowitz eine verbefferte Methode bekannt, die Weinfteinfäure zu bereiten. Diefer zu Folge follten zu 8 Theilen mit genugfamem Waffen ins Kochen gebrachter Kreide 30 Theile faures weinfteinfaures Kali zugefügt, die über dem entftandenen weinfteinfauren Kalk ftehende Flüffigkeit mit dem weinfteinfauren Kali zur beffern Abfonderung der über jenen ftehenden Unreinigkeiten noch heifs abgefondert, und das weinfteinfaure Kalk noch 5 Mahl mit kaltem Waffer ausgewafchen werden. Das aus diefen Mengen Materialien entftandene weinfteinfaure Kalk follte zur Abfcheidung der Säure 9 Theile Schwefelfäure bedürfen, da man bey 8 Theilen zu kleine, und bey 10 Theilen zu grofse nicht leicht fein zu pülvernde gelbe Kryftalle der kryftallifirten Weinfteinfäure erhalte. Auch fchreibt er zur fchnellen Ausfüfsung des fchwefelfauren Kalks, und Erfparung des Feuermaterials und der Zeit, bey einem ohne den anzuführenden Handgriff öfters nöthig werdenden Ausfüfsen, zur Verdunftung der dadurch erhal-

haltenen Abſüſsebrühen ſowohl mehr Feuermaterial als Zeit erfordert wird, das ſchwefelſaure Kalk bey der erſten Abſonderung der weinſteinſäurehaltigen Flüſſigkeit in einem leinenen Sacke auszupreſſen vor.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſche Annalen 1786. I. B. 5. St. S. 21.

Gleich darauf gab auch Lowitz an, zur Verhütung des Braun- und Brandigwerdens der Weinſteinſäure und zur gröſsern Entfärbung derſelben ſich des Kohlenpulvers zu bedienen, zu welchem Zwecke man zu der Säure von 30 Pfund gegebenen Weinſtein 8 bis 10 Unzen davon nöthig habe.

M. ſ. hierüber a. a. O. 4. St. S. 293 u. ſ. f.

Zu gleichem Zwecke, nämlich zur Entfärbung der braun oder dunkel gewordenen Weinſteinſäure, empfahl Kels die Salpeterſäure.

M. ſ. hierüber a. e. a. O. 7. St. S. 40 u ſ. f.

Remler beſtätigte 1786 die von Lowitz gemachte Erfahrung, nach welcher ein Ueberſchuſs von Schwefelſäure bey der Zerlegung des weinſteinſauren Kalks, nicht nur die Veranlaſſung zur Bildung gröſserer Kryſtalle gebe, ſondern auch ihm die Eigenſchaft ſchwer zu trocknen mittheile, und was noch wichtiger war, er zeigte auch ein Verfahren, wie man das bey der Ausſcheidung der Weinſteinſäure durch Kalk erhaltene weinſteinſaure Kali zur vollſtändigen Abſcheidung der Säure benutzen könne. Dieſem zu Folge wird ſo lange zu der vom weinſteinſauren Kalk abgeſchiedenen, das neutrale weinſteinſaure Kali enthaltenden, Flüſſigkeit eine Auflöſung von eſſigſaurem Kalk hinzugefügt, als noch ein Niederſchlag entſteht, der alsdann wie gewöhnlich durch Schwefelſäure zur Abſcheidung der Weinſteinſäure zerlegt wird. Die über dem entſtande-

nen weinsteinsauren Kalk befindliche Flüssigkeit schlug er vor, auf essigsaures Kali zu benutzen.

M. s. hierüber Göttling's Almanach für 1787. S. 173 u. f. und 177.

1787 machte Schiller ein Verfahren bekannt, durch unmittelbare Behandlung des sauren weinsteinsauren Kali's mit Schwefelsäure die Weinsteinsäure abzuscheiden, das aber in der Folge unpraktisch befunden wurde.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1787. I. B. 6. St. S. 530.

Wiegleb zeigte fast um dieselbe Zeit, dass die vollkommene Abscheidung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten Weinstein durch gebranntes Kalk nach Bergmann's und Black's Angabe nicht ausführbar sey; weil 1) ein grosser Antheil weinsteinsaures Kalk in der entstehenden Aetzkalilauge aufgelöst bleibe, und 2) die dazu gehörige Menge Kalk nicht genau bestimmt werden könne.

M. s. hierüber die zweyte Auflage von Wiegleb's Chemie, II. S. 69.

Um dieselbe Zeit bemerkte Heyer, dass, ohngeachtet Wiegleb den Gebrauch der Kreide wegen ihres Eisengehalts zur Absonderung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten Weinstein widerrathen und dagegen Austerschalen zu gleichem Zwecke vorgeschrieben habe, er doch die Kreide den Austerschalen hierin vorziehn müsse, weil diese viel Schleim und fremdartige Salze enthielten, und diese folglich in die Mischung der Produkte der Arbeit brächten; auch sey der Zusatz von Kohle zur Reinigung der Weinsteinsäure weder nothwendig, noch vortheilhaft, und es lasse sich ohne diesen Zusatz eine reine weisse Weinsteinsäure erhalten.

M. s. Göttling's Almanach für 1788. S. 145.

In diesen Zeitpunkt fällt auch die Anwendung des rohen Weinsteins zur Abscheidung der Weinsteinsäure von Lowitz und die Darstellung dieser daraus durch Hülfe der Kohle im weissen und reinen Zustande.

M. s. dessen Beyträge in v. Crell's chemischen Annalen, 3ter B. S. 252.

So wie früher Wiegleb, so wollte es auch Göttling um diese Zeit nicht gelingen, nach Black's und Bergmann's Vorschlage durch gebranntes Kalk die Säure vollkommen aus dem gereinigten Weinstein zu scheiden.

M. s. hierüber dessen praktische Vortheile und Verbesserungen phys. chem. Operat. 1789. S. 265.

1789 theilte Kunsemüller sein verbessertes Verfahren mit, die Weinsteinsäure aus dem Weinstein zu scheiden, wobey er sich 6 Theile reiner Kreide oder Austerschalen zur Hinwegnahme der freyen Säure von 18 — 19 Theilen gereinigten Weinstein bediente, und das erhaltene weinsteinsaure Kalk durch 6 Theile englische Schwefelsäure von 1,817 Eigenschwere zerlegte, auch unter andern Handgriffen, die zur Abkürzung und Vortheilhaftmachung der Arbeit beytrugen, die rückständige Masse von schwefelsaurem Kalke zur Abwaschung der Weinsteinsäure mit einer und eben derselben Auslaugeflüssigkeit mehrere Mahle auszuwaschen vorschrieb, wodurch Feuer erspart und die Auflösung einer zu grossen Menge Gyps verhindert wurde. Die saure Flüssigkeit concentrirte er durch Destillation in einer Retorte, welches er für vortheilhafter hielt, als das gewöhnliche Verdunsten; und als noch 10 Pfund weinsteinsäurehaltige Flüssigkeit bey 30 Pfund in Arbeit genommenen Weinstein in derselben übrig geblieben waren, so setzte er solchen 6 Drachmen Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere zur Entfärbung hinzu, rauchte sie nun noch bis zum Krystallisationspunkte ab, goss sie zur Absonderung des noch abgesonderten schwefelsauren

Kalks durch ein linnenes Tuch und erhielt völlig weiſse an der Spitze durchſichtige Kryſtalle. Zu der letzten nach der Kryſtalliſation zurückgebliebenen gelben Flüſſigkeit ſetzte er noch 1 bis 2 Drachmen Salpeterſäure hinzu und erhielt dadurch auch bis zuletzt weiſse kryſtalliſirte Weinſteinſäure.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſche Annalen 1789. S. 304—308.

Schwarz zeigte, daſs die bisherige Methode, die Weinſteinſäure auf beygemiſchte Schwefelſäure durch eſſigſaures Bley zu prüfen, fehlerhaft ſey, weil das ſchwefelſaure Bley ebenfalls in der bey der Prüfung hinzuzuſetzenden vorgeſchriebenen Salpeterſäure gleich dem weinſteinſauren Bley auflöslich ſey.

M. ſ. hierüber Göttling's Almanach f. 1794. S. 81—95.

Zu einem ſichern Entdeckungsmittel der Schwefelſäure bey der Weinſteinſäure ſchlug daher hierauf Göttling vor, entweder das ſalpeterſaure Bley anzuwenden, oder etwas der zu prüfenden Weinſteinſäure mit kohlenſtoffſaurem Ammonium zu überſättigen, und hierauf mit etwas ſaurem ſalzſauren Baryt (einer Miſchung aus 2 Drachmen ſalzſaurem Baryt, 1 Unze Salzſäure und 2 Unzen Waſſer) bis zum Hervorſtechen der Säure zu vermiſchen.

M. ſ. a. e. a. O. S. 94—95.

Wiegleb verlieſs 1796 das von ihm früher angegebene Verhältniſs der Schwefelſäure zum weinſteinſauren Kalk bey der Abſcheidung der Weinſteinſäure, und ſchrieb nun ſo viel Schwefelſäure hinzuzuſetzen vor, als man kohlenſtoffſaures Kalk zur Abſonderung der freyen Säure des damit in Berührung gebrachten ſauren weinſteinſauren Kali's gebraucht habe.

M. ſ. die dritte Ausgabe deſſen Handb. d. Chemie 1796.

1799 wendete Lowitz zur Ausſcheidung der Weinſteinſäure aus dem durch Abſcheidung der freyen Wein-

steinsäure vom rohen Weinstein, vermittelst kohlenstoffsauren Kalks erhaltenen neutralen weinsteinsauren Kali das salzsaure Kalk an, so wie früher Remler das essigsaure Kalk in gleicher Absicht bey Anwendung des gereinigten Weinsteins gebraucht hatte, und erhielt durch Zusatz von Kohlenpulver reine weisse krystallisirte Weinsteinsäure.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1799. B. 1. S. 99.

Bucholz fand die Anwendung des rohen Weinsteins zur Darstellung der Weinsteinsäure auf die mehr angeführte Art und mit Anwendung des salzsauren Kalks zur völligen Trennung der Säure nicht vortheilhaft, sondern schrieb dazu den gereinigten Weinstein vor, bey dessen Anwendung er von 3 Pfund desselben durch zuerst angestellte Trennung der freyen Säure mit Kreide, und nachherige vollständige Ausscheidung derselben aus dem entstandenen neutralen weinsteinsauren Kali durch salzsaures Kalk 4 Pfund weinsteinsaures Kalk erhielt, der zerlegt gegen 35 Unzen krystallisirte weisse Weinsteinsäure lieferte.

M. s. hierüber dessen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, II. Heft, S. 88.

Die in den verschiedenen hier angeführten und auch andern nicht angeführten Angaben der Chemiker herrschenden grossen Verschiedenheiten und schwankenden Vorschriften in dem bey der Darstellung der Weinsteinsäure aus dem Weinstein anzuwendenden Verhältnisse der dazu nöthigen Materialien veranlassten Bucholz 1800 zu einer Reihe von Versuchen zur nöthigen Aufklärung über diesen Gegenstand, auf welche er das zum Theil unten §. 224. angeführte Verfahren, die Weinsteinsäure darzustellen, und ihre Prüfung auf Schwefelsäure gründete. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen waren unter andern folgende: 6 Pfund (à 16 Unzen) gereinigter Weinstein erfordern

zur Abstumpfung der freyen Säure 26 Unzen geschlämmte wohlgetrocknete Kreide und liefern 3 Pfund 6 Unzen trocknes neutrales weinsteinsaures Kali und 4 Pfund 2 Unzen staubig trocknes weinsteinsaures Kalk. — Zur Zersetzung eines Pfundes trocknen weinsteinsauren Kalks und völligen Ausscheidung der darin enthaltenen Weinsteinsäure, ohne dass dabey ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure in die Flüssigkeit kommt, sind 6 Unzen 7 Drachmen 50 Gran Schwefelsäure von 1,840 Eigenschwere nöthig. — 6 Pfund gereinigter Weinstein liefern 35 — 36 Unzen reine krystallisirte Weinsteinsäure. Die reine Weinsteinsäure ist in mässiger Hitze und für sich nicht so leicht zerstörbar als man glaubte. Nur bey einem Ueberschuss an Schwefelsäure wird sie dabey leicht verändert, gefärbt und in Aepfel- und Essigsäure verwandelt. — Salpetersaures und salzsaures Baryt sind, wenn man sich von der Abwesenheit des schwefelsauren Kalks vorher versichert hat, zur Entdeckung der freyen Schwefelsäure bey der Weinsteinsäure am sichersten und bequemsten anzuwenden; weil sie durch die reine Weinsteinsäure nicht verändert werden. Um eine, ganz von schwefelsaurem Kalk gereinigte, chemisch reine Weinsteinsäure zu erhalten, so ist dazu die Auflösung der schon möglichst rein dargestellten, jedoch immer noch 1 bis 3 Procent schwefelsaures Kalk enthaltenden Weinsteinsäure in Alkohol erforderlich.

M. s. hierüber dessen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 7. B. 1. St. 1800, S. 21 u. f.

1805 verbesserte Bucholz seine Bereitungsmethode der Weinsteinsäure dadurch, dass er bey Bereitung derselben in etwas bedeutender Menge, zur Verdunstung der dabey erhalten werdenden grossen Menge Abwaschflüssigkeiten einen zinnernen Kessel anwendete, und aus der verdunsteten Säure den Antheil von aufgelöstem Zinn durch Zusatz von Schwefelkalk abschied. Durch welches Verfahren viel Feuer, Gefässe und Zeit

erspart werden, und auch sonst mancherley Bequemlichkeiten bey dieser Arbeit hervorgehen.

M. s. hierüber dessen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 14. B. 1. St. 1805. S. 104—117.

Beynahe zu gleicher Zeit machte Süersen auf die Anwendung der Richter'schen Tabellen bey der Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem weinsteinsauren Kalke zur Bestimmung der dazu nöthigen Schwefelsäure nach dem specifischen Gewichte derselben aufmerksam.

M. s. hierüber das Berlinische Jahrbuch für die Pharmacie 1805. S. 235.

Zur Erreichung eines gleichen von Bucholz beabsichtigten Zwecks, nämlich eines schnellen, mit Ersparung von Zeit, Feuermaterial und Gefäßen verknüpften Verdunstens der beym Auswaschen des schwefelsauren Kalks von der Bereitung der Weinsteinsäure erhaltenen häufigen Flüssigkeiten, schlug Gehlen 1806 einen kupfernen Kessel als vortheilhafter vor.

M. s. hierüber das Berlinische Jahrb. 1806. S. CXXXVIII u. f.

Bucholz mittelte 1811 durch Versuche aus, daß ein kupferner Kessel nach Gehlen's Vorschrift sich allerdings besser zum Verdunsten der weinsteinsauren Flüssigkeit bey der Bereitung des Weinsteins anwenden lasse, weil das Kupfer von der Weinsteinsäure nicht nur schwerer aufgelöst werde, sondern sich auch leichter durch Hydrothionsäure oder Schwefelwasserstoffgas wieder ausscheiden lasse.

§. 224.

Beste Bereitungsart der Weinsteinsäure.

Um die Weinsteinsäure (*Acidum tartaricum*) zu bereiten, verfährt man am besten, wie folgt: In einem geräumigen zinnernen Kessel gebe man 24 Pfund (à 16 Unzen) reines Brunnenwasser, bringe solches zum Sieden, setze hierauf 6 Pfund (96 Unzen) gereinigtes,

ſaures weinſteinſaures Kali (gereinigter Weinſtein) hinzu, und füge alsdann allmählig und in kleinen Portionen ſo lange eiſenfreye, präparirte und geſchlämmte, getrocknete und wieder gepülverte Kreide zu der heiſsen Auflöſung, als noch ein Aufbrauſen entſteht, und das in die Flüſſigkeit getauchte Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, welchen Zweck man durch einen Zuſatz von 26 Unzen der angeführten trocknen Kreide erreichen wird. Iſt auf dieſe Art die freye Säure des ſauren weinſteinſauren Kali's durch die Kreide abgeſchieden worden, ſo entferne man den Keſſel vom Feuer, laſſe ihn zur Abſonderung des gebildeten weinſteinſauren Kalks ruhig ſtehen, gieſse hierauf die das neutrale weinſteinſaure Kali enthaltende Flüſſigkeit nebſt obenauf liegendem Schmutze und dergl. ruhig davon ab, waſche den Rückſtand mit ſo viel Waſſer als die abgegoſſene Salzlauge betrug, aus, ſondere auf gleiche Weiſe wie vorhin das Flüſſige vom weinſteinſauren Kalke und gebe es zur erſten Salzauflöſung. Das weinſteinſaure Kalk behandle man nun auf dieſelbe Weiſe noch 1 oder 2 Mahl mit der nöthigen Menge Waſſer zur völligen Auslaugung der noch anhängenden ſalzigen, und Abſchwemmung der noch dabey befindlichen ſchmutzigen Theile, und gebe ihn endlich zur gänzlichen Abſonderung und Austrocknung des Flüſſigen auf ein linnenes Tuch und ſauberes Flieſspapier. Bey der Bearbeitung der angegebenen Menge gereinigten Weinſteins und Kreide wird man 4 Pfund und 3 bis 4 Unzen (67 bis 68 Unzen) ſtaubig trocknes weinſteinſaures Kalk erhalten. Dieſes rühre man nun in einem geräumigen irdenen wohlglaſurirten Topfe oder in einem gläſernen Kolben mit ſo viel reinem Waſſer an, daſs dadurch ein dünner Brey entſteht, gebe zu dieſem auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen weinſteinſauren Kalks 7 Unzen einer ungefärbten Schwefelſäure von 1,840 bis 1,850 Eigenſchwere, von welcher vorher die flüchtige, waſſerleere kryſtalliſirbare Schwefelſäure geſchieden worden

ist, oder die man durchs Sieden mit dem 32sten Theile reiner Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere in einer Glasretorte vollkommen oxydirt und entfärbt hat, setze das durch das Mischen mit der Schwefelsäure erwärmte Gemisch noch warm im Sandbade in Digestion und erhalte es darin 3 Tage unter öfterm Umrühren; und wenn die behandelte Masse nicht zu grofs ist, steigere man die Hitze mit der gehörigen Vorsicht öfters bis ans Sieden. Nach vollendeter Digestion gebe man das breyförmig Flüssige auf einen reinen Spitzbeutel, lasse die flüssige Weinsteinsäure ablaufen und befördere zuletzt die Absonderung derselben durchs Auspressen zwischen einer hölzernen oder zinnernen Presse, welches bey Anwendung der letztern möglichst beschleunigt werden mufs. Die erhaltene concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure setze man einstweilen bey Seite, vermische zur Absonderung der noch anhängenden weinsteinsauren Flüssigkeit den ausgeprefsten Rückstand von schwefelsaurem Kalk wieder in dem vorigen Gefäfse mit so viel Wasser, dafs ein dünner wie der vorige beschaffener Brey entsteht, und sondere auf die vorhin angeführte Weise abermahls die saure Flüssigkeit vom schwefelsauren Kalk. Ist sie bedeutend sauer, so kann der Rückstand auf gleiche Weise noch einmahl ausgewaschen und behandelt werden. Die schwächer sauren Abwaschflüssigkeiten können nun an Orten, wo man öfters Weinsteinsäure bereitet, zur Ersparung der Zeit und des Feuers bis zu dieser Zeit aufgehoben und alsdann sowohl anstatt des Wassers zur Anmengung des weinsteinsauren Kalks bey der Zerlegung mit Schwefelsäure, als auch zum nachherigen Auslaugen der Weinsteinsäure vom entstandenen schwefelsauren Kalk benutzt werden; gegentheils können sie durchs Abziehen in einer gläsernen Retorte zu der Stärke der ersten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeit concentrirt, und nach dem Zumischen dieser aufs neue in der Retorte bis zur Beschaffenheit eines dünnen Syrups abgezogen werden. In diesem Zustande giefse man

die flüſſige Säure noch warm zur Abſonderung eines Theils ſich noch abgeſchieden habenden ſchwefelſauren Kalks auf ein mit Waſſer ausgekochtes dichtes weiſses linnenes Tuch, hebe den Rückſtand zur Benutzung noch anhängender Säure auf, rauche jetzt die durchgegoſſene Säure in einer porcellanenen oder, in deren Ermangelung, gläſernen oder wohlglaſurirten irdenen ins Sandbad geſtellten Abraucheſchale bey behutſam regiertem Feuer bis zu dem Punkte ab, wobey etwas davon durchs Erkalten größtentheils erſtarrt, und entferne nun die abgerauchte Säure zum völligen Erhärten vom Feuer. Wenn dieſes durch eine dazu gehörige Zeit Stehen an einem kalten Orte erfolgt iſt, ſo löſe man die Säure in der möglich wenigſten Menge kalten Waſſers wieder auf, gieſse die Auflöſung zur Abſonderung eines noch abgeſonderten Antheils ſchwefelſauren Kalks durch das vorige zu gleicher Abſicht angewendete linnene Tuch, hebe auch dieſes abgeſonderte ſchwefelſaure Kalk zur weiteren Behandlung auf, verdunſte die durchgegoſſene Säure aufs neue bey mäſsigem Feuer in der vorigen gereinigten Abraucheſchale bis zur Syrupsdicke, und gieſse ſie nochmahls zur Abſcheidung einer ſich wiederum abgeſondert habenden Portion ſchwefelſauren Kalks noch warm durch das vorige Tuch. Die ſo gereinigte Auflöſung der Weinſteinſäure ſtelle man nun in ſchicklichen Verdunſtungsgefäſsen an einen mäſsig warmen Ort, im Sommer an einen ſolchen, der von der Sonne beſchienen wird, und im Winter in die Nähe des Stubenofens, gegen Schmutz und Staub wohl geſichert zum ferneren ruhigen und allmähligen Verdunſten und Kryſtalliſiren bey Seite. Hat ſich der gröſste Theil der Weinſteinſäure heraus kryſtalliſirt, ſo ſtelle man das Gefäſs mit der Säure ruhig an einen kalten Ort, ſo lange bis nichts mehr daraus kryſtalliſirt, gieſse darauf die über den Kryſtallen ſtehende flüſſige Säure davon ab, und laſſe ſie möglichſt davon abtröpfeln, welches durch einige Tage Hinſtellen des Kryſtalliſirgefäſses in geneig-

ter Lage an einen schattigen und kühlen Ort befördert wird. Die völlige Absonderung der den Krystallen anhängenden flüssigen Säure beschleunige man durch vorsichtiges und langsames Trocknen auf sauberm und ungeleimtem Druckpapier. Die abgegossene flüssige Säure wird zu gleicher Behandlung aufs neue an einen mäſsig warmen Ort, zur neuen Absonderung noch aufgelöster Säure gestellt, alsdann die sich ausgeschieden habende Säure von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, und auf gleiche Weise mit der rückständigen sauren Flüssigkeit so oft verfahren, als sich noch reine Krystalle der Weinsteinsäure ausscheiden. Nachdem alle Säure abgeschieden und getrocknet worden ist, so lauge man sämmtliche Papiere, auf welchen man die Säure getrocknet hat, und in welche flüssige Säure eingedrungen ist, mit etwas Wasser aus, bis sie nicht bedeutend mehr sauer schmecken, sondere die Flüssigkeit durchs Auspressen zwischen dem zum Durchgieſsen gebrauchten Tuche, lauge hierauf mit der kalten Flüssigkeit die während der Arbeit abgeschiedenen verschiedenen Antheile schwefelsaures Kalk wieder aus, und sondere die Säure von den dadurch erhaltenen Abwaschflüssigkeiten durchs Verdunsten und Krystallisiren wie vorhin aus. Bey einem solchen Verfahren wird man aus der angeführten Menge Materialien 35 bis 36 Unzen trockne weiſse Weinsteinsäure erhalten. Sollten durch irgend einen Umstand die zum Krystallisiren verdichteten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten stark gelblich oder bräunlich gefärbt erscheinen, welches der Fall bey einem sauberen und reinlichen Behandeln auf die angeführte Art nicht seyn kann, so setze man zu der bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzten, Syrupsconsistenz habenden und von schwefelsaurem Kalk gereinigten, Säure tropfenweise reine mäſsig concentrirte Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere so lange unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen Spatel oder Röhre langsam hinzu, bis die Entfärbung auf die gewünschte Art geschehen ist, auf

welche Weiſe auch die letzten ſäurehaltigen Flüſſigkeiten, die bey dem reinlichſten Verfahren doch immer etwas bräunlich werden, zur Entfärbung behandelt werden können. Die auf dieſe Weiſe gereinigten Flüſſigkeiten werden alsdann durch ferneres Verdunſten auf die angezeigte Art kryſtalliſirt dargeſtellt. Die das neutrale weinſteinſaure Kali enthaltenden Flüſſigkeiten können nach gehöriger Reinigung durchs Filter u. ſ. f. zur Trockne verdunſtet werden, wodurch man einen Rückſtand von 3 Pfd. 6 Unzen weinſteinſaures Kali (*Kali tartaricum* ſ. *Tartarus tartariſatus*) erhalten wird. Da dieſer jedoch immer etwas grau ausſieht, ſo kann er auf die noch anzuzeigende Art zum natronhaltigen weinſteinſauren Kali oder Seignetſalz (*Tartarus natronatus, Sal polychreſt. Seignett.*), oder aber, wenn man eine hinreichende Menge gereinigtes ſalzſaures Kalk, welches bey einigen pharmaceutiſch-chemiſchen Arbeiten nebenbey gewonnen wird, vorräthig hat, zur völligen Ausſcheidung der Weinſteinſäure benutzt werden. In dieſer Abſicht ſetze man, wenn die Abſcheidung der freyen Weinſteinſäure des Weinſteins durch Kreide geſchehen, der dadurch entſtandenen noch heiſsen Flüſſigkeit, noch vor Abſonderung des weinſteinſauren Kalks, ſo lange eine Auflöſung von ſalzſaurem Kalk zu, bis etwas der in ein Gläschen gegebenen hellen Salzlauge nicht mehr davon getrübt wird. Hierauf ſondere man auf die ſchon angezeigte Art durch mehrmahliges Auswaſchen das entſtandene weinſteinſaure Kalk von allen anhängenden fremden Salzen ab und trockne es gehörig aus. Von der angewendeten Menge ſauren weinſteinſauren Kali's wird man auf dieſe Art 9 Pfund weinſteinſaures Kalk erhalten, und aus dieſem gegen 4½ Pfund Weinſteinſäure abſcheiden können. Die erhaltenen ſalzigen Flüſſigkeiten werden als zu pharmaceutiſchen Zwecken unbrauchbar weggeworfen.

Wenn man die Weinſteinſäure in groſsen Parthieen bereitet, ſo hat die Verdunſtung ſelbſt der concentrir-

ten weinſteinſäurehaltigen Flüſſigkeiten, wegen ihrer Menge und der deswegen dazu nöthigen geräumigen Abrauchegefäſse, die man nicht leicht in gehöriger Gröſse von Porcellan oder Glas u. dgl. erhalten kann, und wegen der Schwierigkeit und Gefährlichkeit, welche die Behandlung jener in dieſen mit ſich führt, ihre eigenen Unbequemlichkeiten, in welchem Falle man ſich durch folgendes Verfahren die Arbeit nicht nur erleichtern, ſondern auch verkürzen und vortheilhafter machen kann. Man bediene ſich eines ganz blanken oxydfreyen kupfernen Keſſels zu dem Verdunſten der ſauren Flüſſigkeit, veranſtalte aber dieſes möglichſt lebhaft und ſchnell, es ſey mit Kohlen- oder Holzfeuer, wobey man die ſchwächeren ſaueren Abwaſchflüſſigkeiten zuerſt, übrigens mit der nöthigen Behutſamkeit behandelt, damit nicht ein Theil Säure an den Wänden des Keſſels brenzlich werde und dadurch die übrige Säure braun färbe. Die bis zur ſchwachen Saftsdicke verdunſtete Säure gebe man in ein geräumiges Glas, welches wohl verſtöpſelt und gehörig gehandhabt werden kann, ſetze hierauf von einem auf die gehörigen Orts angezeigte Weiſe bereiteten Schwefelkalke, der vorher mit etwas Waſſer zu einer milchartigen Flüſſigkeit gehörig abgerieben worden iſt, in kleinen Portionen ſo lange hinzu, bis durch ferneren Zuſatz davon zu etwas der davon abfiltrirten ſauren Flüſſigkeit kein dunkler Niederſchlag oder Veränderung der Farbe ins Dunkle mehr erfolgt. Um die gröſstmöglichſte Berührung des ſich beym Zuſetzen des Schwefelkalks zu der flüſſigen Weinſteinſäure entwickelnden Schwefelwaſſerſtoffgaſes mit der Flüſſigkeit und dadurch die Abſcheidung des aufgelöſten Kupfers zu ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Kupfer mit der möglichſt geringſten Menge Schwefelkalks zu bewirken, ſo iſt nach jedem Eintragen vom Schwefelkalke ein vorſichtiges, einige Minuten dauerndes Schütteln des ganzen Gemiſches zu veranſtalten, ehe man aufs neue Schwefelkalk hinzufügt. Durch 1, höchſtens

2 Unzen Schwefelkalk, bey der angeführten in Arbeit genommenen Menge Materialien, wird man die Abſonderung des Kupfers vollkommen erreichen. Durch ſchickliches Koliren und Filtriren muſs hierauf die Flüſſigkeit von dem ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Kupfer und etwas wieder gebildetem weinſteinſauren Kalk getrennt und zur Darſtellung der Säure, wie ſchon angezeigt worden, in porcellanenen oder gläſernen Gefäſsen und dergl. behandelt werden, wodurch man ohne Zuſatz von Kohlen oder von Salpeterſäure ebenfalls die reinſte weiſseſte Weinſteinſäure bey einem behutſamen Behandeln erhalten wird.

Sollte etwa bey dieſer Art, die Weinſteinſäure darzuſtellen, etwas zu viel unzerſetztes weinſteinſaures Kalk bey derſelben befindlich ſeyn, welches ſich durch viele kleine Häufchen von federartig glänzenden, kleinſpieſsigen Kryſtallen zeigen würde, und ſollten ſich dieſe nicht bequem mechaniſcher Weiſe hinwegnehmen laſſen; ſo iſt es nöthig, nach Maaſsgabe der Menge dieſer, der aufgelöſten Säure noch 1, 2 bis mehrere Unzen Schwefelſäure oder ſo lange davon hinzuzufügen, bis etwas der mit Kali neutraliſirten Säure durch ſauerkleeſaures Kali keinen Niederſchlag oder Trübung bewirken läſst. Noch zu bemerken iſt es, daſs, falls man eine Schwefelſäure beſäſse, die bedeutend in dem ſpecifiſchen Gewichte von der oben angeführten abwiche, man ſolche entweder durch Beymiſchung von Waſſer oder Erhitzung im Kolben auf den angeführten Dichtigkeitspunkt bringen, oder durch Berechnung nach Süerſen's Angabe mit Zugrundelegung der Richter'ſchen Tabellen, die von einer ſolchen Schwefelſäure zur Zerlegung eines beſtimmten Quantums weinſteinſauren Kalks nöthige Menge beſtimmen müſste.

§. 225.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der Weinsteinsäure.

Wenn das saure weinsteinsaure Kali (gereinigter Weinstein) durch Vermittelung des heissen Wassers mit dem kohlenstoffsauren Kalk (Kreide) in Berührung gesetzt wird, so tritt dessen freye Säure an das Kalk des kohlenstoffsauren Kalks, und bildet damit schwer auflösliches weinsteinsaures Kalk (Weinsteinselenit), das in der Flüssigkeit zu Boden fällt, und die Kohlenstoffsäure des kohlenstoffsauren Kalks wird frey, entweicht gasförmig, und bewirkt dadurch das Aufbrausen, welches bey dieser Arbeit Statt findet. Zu gleicher Zeit geht das dadurch seiner freyen Säure beraubte saure weinsteinsaure Kali in den Zustand des neutralen weinsteinsauren Kali's (*Kali tartaricum*) über, und bleibt wegen seiner Leichtauflöslichkeit in der Flüssigkeit, aus welcher es durchs Verdunsten dargestellt werden kann. Wird solches aber ebenfalls zur Abscheidung der Säure daraus benutzt, und diese durch Zusatz von salzsaurem Kalk bewirkt, so ist der Vorgang dabey folgender: Die Weinsteinsäure des neutralen weinsteinsauren Kali's tritt an das Kalk des salzsauren Kalks und gleichzeitig vereinigt sich die Säure des salzsauren Kalks mit dem Kali des weinsteinsauren Kali's zum salzsauren Kali; jenes fällt in der Flüssigkeit zu Boden und dieses bleibt darin aufgelöst, und kann daher leicht von jenem durchs Abgiessen und Auswaschen getrennt werden. Die sorgfältige Absonderung aber sowohl dieses bey diesem, als des neutralen weinsteinsauren Kali's bey dem vorigen Verfahren vom weinsteinsauren Kalke durchs Auswaschen wird darum erfordert, damit nicht in einem oder dem andern Falle sich bey der Ausscheidung der Weinsteinsäure durch die Schwefelsäure aus dem weinsteinsauren Kalk vermittelst der Einwirkung der Weinsteinsäure auf einen Antheil der bemerkten Salze ein saures wein-

ſteinſaures Kali bilde und dieſes die Weinſteinſäure verunreinige.

Bey der Abſcheidung und Darſtellung der Weinſteinſäure aus dem weinſteinſauren Kalk durch Schwefelſäure findet folgender Vorgang Statt: Die Schwefelſäure tritt an das Kalk des weinſteinſauren Kalks und bildet damit ſchwefelſaures Kalk, das wegen ſeiner Schweraufsöslichkeit gröſstentheils in der Flüſſigkeit zu Boden fällt; die ausgeſchiedene Weinſteinſäure aber tritt an das Waſſer, womit die Schwefelſäure verdünnt worden war, und indem ſie ihrer Seits in dieſem aufgelöſten Zuſtande auf das ſchwefelſaure Kalk wirkt, ſo nimmt ſie etwas und um ſo mehr davon auf, je mehr ſie mit Waſſer, von welchem das ſchwefelſaure Kalk an und für ſich ſchon in geringer Menge aufgenommen wird, verdünnt worden war. Dieſes wird daher erſt beym allmähligen Verdunſten und Kryſtalliſiren der Säure, wobey ihre Auflöslichkeit auf daſſelbe ſich zu äuſsern allmählig aufhört, und durch die angeführten Handgriffe geſchieden.

Das ruhige allmählige Verdampfen der weinſteinſäurehaltigen Flüſſigkeiten in dem Zuſtande, in welchem ſie ſchon Syrupsconſiſtenz haben, muſs deshalb angewendet werden, damit die in kleinen Grundmaſſen allmählig ausgeſchieden werdende Weinſteinſäure, zu Folge ihrer beſondern phyſiſchen Kraft, ſich zu gröſseren Maſſen von beſtimmter Geſtalt vereinigen könne; wodurch auch die Abſonderung von der noch nicht kryſtalliſirten Weinſteinſäure und noch einem Antheile ſchwefelſauren Kalks um ſo leichter wird, welches letztere ſonſt bey einem ſtürmiſchen Verdunſten mit der ausgeſonderten Weinſteinſäure vermengt niederfällt.

Die Anwendung einer reinen ungefärbten, von flüchtiger kryſtalliſirbarer Schwefelſäure befreyeten Schwefelſäure iſt deshalb nothwendig, damit theils die Weinſteinſäure vollſtändiger vom weinſteinſauren Kalke geſchieden werde, welches die unvollkommene Schwefelſäure nicht kräftig zu bewirken vermag; theils damit

durch

durch die, der Schwefelsäure beygemischten und sie färbenden Stoffe die ausgeschiedene Weinsteinsäure nicht verunreinigt und dunkel gefärbt erscheine. Daſs die Auflösung der Weinsteinsäure beym Verdunsten, besonders der letzten Portion, bisweilen sehr dunkel gefärbt wird, ist die Folge der Entmischung eines Theils derselben bey einem unbehutsam regierten Feuer, an den Seiten des Abrauchegefäſses nach dem Antrocknen derselben, wobey durch den Einfluſs der erhöheten Temperatur ein verändertes Mischungsverhältniſs in den Bestandtheilen jenes Antheils Weinsteinsäure hervorgebracht wird, so daſs dabey deren Kohlenstoff hervortritt, wodurch sie dunkel gefärbt wird, und diese Beschaffenheit auch der übrigen Säure mehr oder weniger mittheilt. Die zur Entfärbung angewendete Salpetersäure tritt bey der Temperatur des Siedens an jenen braunfärbenden Antheil Weinsteinsäure Sauerstoff ab, und bewirkt dadurch die Entmischung derselben, und als Folge davon die Zerstörung ihrer Farbe, indem sich der Sauerstoff theils mit dem Kohlenstoff zur Kohlenstoffsäure, und mit dem Wasserstoff zum Wasser vereinigt, jedoch geht dabey auch nach Maaſsgabe der angewendeten Salpetersäure ein Antheil der Säure in Essigsäure oder Sauerkleesäure über, und die desoxydirte Salpetersäure entweicht als Salpetergas, das in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch Anziehung von Sauerstoff aus derselben zur salpetrigen Säure, die Gestalt gelblicher oder röthlicher Nebel dabey annehmend, übergeht.

Die Weinsteinsäure nimmt bey ihrem Verdunsten in einem kupfernen Kessel, wenn solcher bey seiner Anwendung ganz oxydfrey war, eine sehr geringe Menge Kupfer auf, welche durch den Zusatz von Schwefelkalk leicht wieder ausgeschieden wird. Der Vorgang dabey ist folgender: Wenn der in Wasser abgeriebene Schwefelkalk mit der flüssigen Weinsteinsäure in Berührung kommt, so tritt ein Antheil der Säure an das Kalk zum

weinsteinsauren Kalke, das gröfstentheils zu Boden fällt, und der theils beym aufgelösten, theils feuchten Schwefelkalk befindliche Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure) wird frey, kommt durchs Schütteln mit dem aufgelösten Kupfer in grofse Berührung, und vereinigt sich damit zum unauflöslichen schwefelwasserstoffhaltigen Kupfer. Dieser Erfolg ist so vollständig, dafs die Weinsteinsäure dadurch völlig rein von Kupfer wird. Man könnte auch die Abscheidung des aufgelösten Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser bewirken; allein diese Abscheidungsarten sind theils zu umständlich, theils die Arbeit verzögernd und das Produkt kostbar machend. Das letztere gilt vorzüglich von der Anwendung des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers, denn von diesem würde so viel zur Abscheidung des Kupfers gebraucht werden müssen, dafs die Verdunstung des der Weinsteinsäure dadurch beygemischt werdenden Wassers wieder eine neue Arbeit erfordern würde, welche zu vermeiden, oder wenigstens zu beschleunigen man die Verdunstung der Säure vorher in einem kupfernen Kessel vorgenommen hatte.

§. 226.

Beschreibung der Eigenschaften der reinen Weinsteinsäure.

Die Weinsteinsäure krystallisirt in mannigfaltigen Gestalten, vorzüglich aber bildet sie eine stumpfe oder eine zugespitzte sechsseitige Säule, mit 2 gegenüberstehenden sehr breiten und 4 paarweise einander gegenüberstehenden sehr schmalen Seitenflächen, und die Zuspitzung besteht aus 2 auf die breiten Seitenflächen aufgesetzten Flächen. Auch erscheint sie in dünnen tafelartigen Krystallen, wobey mehrere, an der schmalen Fläche zusammengehäuft, gleichsam eine gestreifte Tafel bilden. In krystallisirtem Zustande ist sie luftbeständig, unvollkommen durchsichtig, ungefärbt und völlig geruchlos. Sie hat einen scharfen angenehm sauren,

dem der Zitronensäure ähnlichen Geschmack. Sie ist in so viel kochendem Wasser und in 2 Mahl so viel kaltem als sie beträgt, und auch leicht in Alkohol auflöslich. Jedoch erleidet die Säure dabey, nach Morian und Trommsdorff (1814—1815) durch chemische Vereinigung mit einem Theil Alkohol die merkwürdige Veränderung, dass sie beym Verdunsten der alkoholischen Auflösung nicht eher wieder krystallisirt, bis die nach dem Verdunsten rückständige Masse wiederholt in kochendem Wasser gelöst, abgedunstet, oder der freyen Luft längere Zeit ausgesetzt wird. Diese alkoholische Weinsteinsäure besitzt übrigens noch die merkwürdige Eigenschaft, dass, wenn sie im aufgelösten Zustande mit Kalk versetzt wird, nur ein Theil der Säure mit dem Kalk, als weinsteinsaurer Kalk zu Boden fällt, ein anderer Theil Kalk hingegen damit zu einer leicht löslichen Verbindung vereinigt aufgelöst bleibt. Im in Wasser aufgelösten Zustande wird sie mit der Zeit zerlegt, und die Auflösung weissschleimig, hierauf gelb und zuletzt schwarz. Durch Salpetersäure wird sie in Aepfelsäure, Sauerkleesäure, und endlich in Essigsäure verwandelt. Mit Schwefelsäure erhitzt, wird sie schwarz; daher das Braun- oder Schwarzwerden der Weinsteinsäure beym scharfen Trocknen auf die Verunreinigung durch anhängende Schwefelsäure deutet. Wird sie mit Schwefelsäure und schwarzem Manganoxyde erhitzt, so wird sie in Essigsäure verwandelt. In verschlossenen Gefässen einer trocknen Destillation ausgesetzt, wird sie zersetzt, und liefert ausser Kohlenwasserstoffgas und kohlenstoffsaurem Gas ein brenzliches Oel und eine eigenthümliche brenzliche Säure (brenzliche Weinsteinsäure), und hinterlässt als Rückstand eine aufgequollene schwammichte Kohle. Mässig erhitzt, schmilzt sie vor der eigentlichen Zerlegung, verliert einen Theil Krystallwasser und nimmt nun beym Erkalten eine schmierige Beschaffenheit an. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden vereinigt sie sich zu einer Reihe

eigenthümlicher Salze (weinſteinſaure Salze), und zeichnet ſich dabey auch vorzüglich dadurch aus, daſs ſie ſich mit verſchiedenen Baſen zu Salzen mit Ueberſchuſs an Säure (ſaure Salze), und zu Tripelverbindungen vereinigen läſst. Sie ſoll in 100 Theilen 10,5 Waſſerſtoff, 19,0 Kohlenſtoff, und 70,5 Sauerſtoff enthalten.

§. 227.

Prüfung der Weinſteinſäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Als bey der Weinſteinſäure vorkommende Verunreinigungen oder Verfälſchungen, dürften wohl folgende angeſehen werden: 1) die Verunreinigung durch anhängende überſchüſſige Schwefelſäure, wenn dem weinſteinſauren Kalke zu viel davon zur Abſonderung der Weinſteinſäure zugefügt worden iſt; 2) die durch anhängende Salpeterſäure, wenn ſolche zur Entfärbung der Weinſteinſäure angewendet, und der Ueberſchuſs derſelben nicht gehörig iſt abgeſchieden worden; 3) durch anhängende Aepfelſäure, entſtanden durch eine zur Entfärbung angewendete zu groſse Menge Salpeterſäure; 4) durch ſchwefelſaures oder weinſteinſaures Kalk, wenn die Säure davon nicht ſorgfältig genug abgeſchieden war; 5) durch Kupfer, wenn die Abdampfung in kupfernen Gefäſsen geſchah, und die Abſonderung des Kupfers nicht ſorgfältig genug bewirkt wurde; 6) durch Zinn, auf gleiche Weiſe entſtanden; 7) ſoll auch bisweilen noch anſtatt der Weinſteinſäure ein mit Schwefelſäure befeuchteter gereinigter Weinſtein und Sauerkleeſalz untergeſchoben werden.

Die erſte Verunreinigung, die durch Schwefelſäure, wird theils die feuchte Beſchaffenheit, theils das leichte Schwarzwerden der Kryſtalle bey etwas ſtarkem Erhitzen, noch mehr aber folgendes Verfahren entdecken laſſen: Man löſe etwas der zu prüfenden Säure in Weinalkohol auf, um etwas noch zugegen ſeyendes ſchwefel-

faures Kalk auszufcheiden, verdünne die Auflöfung mit 4 Theilen Waffer, und fetze einige Tropfen einer Auflöfung von falzfaurem oder falpeterfaurem Baryt hinzu; erfolgt dadurch ein weifser Niederfchlag, welcher in diefem Falle fchwefelfaures Baryt ift, fo ift die Gegenwart der Schwefelfäure bewiefen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängende Salpeterfäure, giebt der Geruch, befonders bey einem etwas ftarken Erwärmen, zu erkennen.

Auf die dritte Verunreinigung, die durch Aepfelfäure, fchliefst man von der fchmierigen feuchten Befchaffenheit der Kryftalle bey der Abwefenheit von anhängender Schwefelfäure, wovon man fich durch eine wie in (1) angezeigte Prüfung durch den dabey Statt findenden Mangel eines Niederfchlages überzeugen kann.

Die vierte Verunreinigung, die durch weinfteinfaures oder fchwefelfaures Kalk, wird fich folgender Maafsen entdecken laffen: Man löfe einen Theil der zu prüfenden Säure in Weinalkohol auf; fcheidet fich dabey ein weifser unfchmackhafter pulveriger Rückftand aus, der, nachdem er wohl mit Waffer ausgewafchen, in einem Gläschen oder Schmelztiegelchen geglüht fich verkohlt, und endlich bey längerm Glühen einen weifsen Rückftand von Kalk zurückläfst, fo war jener Niederfchlag weinfteinfaures Kalk; da hingegen folcher, wenn er beym Glühen unverändert bleibt, fchwefelfaures Kalk ift. Auf die Gegenwart eines der angeführten Kalkfalze überhaupt, läfst fich übrigens durch einen weifsen Niederfchlag fchliefsen, welcher entfteht, wenn man zu etwas in Waffer aufgelöfter, mit Ammonium neutralifirter Weinfteinfäure etwas einer Auflöfung von neutralem fauerkleefauren Kali fetzt.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Kupfer, wird, wenn fie bedeutend ift, die ins Grünliche fchielende Farbe der Weinfteinfäure, ferner die blaue Flüffigkeit, welche entfteht, wenn man etwas davon mit flüffigem Aetzammonium überfetzt, und der fich beym Hin-

eintauchen eines blanken Eiſenſtabes in eine Auflöſung der Säure in Waſſer zeigende Kupferüberzug zu erkennen geben. In dem Falle aber, daſs man eine ſehr geringe Menge Kupfer dabey vermuthen könnte, ſo müſste man wie folgt verfahren: Zu etwas einer Auflöſung von Weinſteinſäure ſetze man etwas eines gut bereiteten ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Waſſers; erfolgt dadurch und durch ruhiges Stehen ein ſchwarzer Niederſchlag, ſo erhitze man dieſen eine Zeit lang mit 10 Mahl ſo viel als er beträgt, einer Miſchung aus gleichen Theilen Salpeterſäure und Salzſäure; wird die Säure dadurch grün gefärbt, ſo behandle man ſie nun mit Eiſen und Aetzammonium auf die eben angezeigte Weiſe, wodurch die geringſte Spur von Kupfer bey der Weinſteinſäure zu entdecken ſeyn wird.

Die ſechste Verunreinigung, die durch Zinn, wird ſich durch einen, beym Zuſatz von einer Auflöſung des Goldes in Goldſcheidewaſſer entſtehenden purpurrothen Niederſchlag entdecken laſſen.

Was endlich die ſiebente Verunreinigung oder vielmehr Verfälſchung, die durch mit Schwefelſäure geſäuerten Weinſtein, oder durch Sauerkleeſalz, betrifft, ſo läſst ſich ſolche überhaupt ſchon aus der Vergleichung der äuſsern Merkmahle dieſer Verfälſchungsmittel mit den beſchriebenen der reinen Weinſteinſäure ſchlieſsen, noch genauer aber aus der ätzenden Schärfe und der groſsen Schwerauflöslichkeit des geſäuerten Weinſteins, und der etwas minderen Schwerauflöslichkeit und den geringeren ſauren Geſchmack des Sauerkleeſalzes in Vergleichung mit der reinen Weinſteinſäure erkennen. Auch durch die beym Verbrennen oder Glühen eines ſolchen Verfälſchungsmittels rückſtändige alkaliſche Kohle oder ſalzige Maſſe, wird die Gegenwart des einen oder des andern Salzes dargethan.

d) Von der Bernſteinſäure.

(Bernſteinſalz. *Acidum ſuccinicum* ſ. *ſuccini*. *Sal ſuccini volatilis.*)

§. 228.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der erſte Chemiker, welcher der Bernſteinſäure, die ehedem den Namen Bernſteinſalz führte, ſchriftlich gedenkt, war Georg Agrikola 1546, jedoch kannte er ihre wahre Natur nicht.

M. ſ. hierüber deſſen Schrift *de natura foſſilium*, L. IV. c. 9. p. 599. *edit. Baſil.* 1657.

Erſt weit ſpäter, gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts, erkannte Boyle in ihr die Natur einer Säure.

M. ſ. hierüber *Boyle abridged by Schaw.* III. 369.

In dieſer Erkenntniſs der Natur der Bernſteinſäure, ſcheint Boyle'n Barkhuſen 1698, Boulduc 1699, und Boerhave 1732 gefolgt zu ſeyn.

M. ſ. hierüber d. *Pyroſophia.* Lugdun. Batavor. 1698. p. 264; ferner d. *Mémoires de Paris* 1699. S. 69, und *Elementa chemiae*, Tom. II. *Procid.* 87. N. 7. Londini 1732.

1753 machte Pott das Verfahren bekannt, durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren die Bernſteinſäure von Oel gereinigt darzuſtellen; welches jedoch zur Darſtellung einer vollkommen reinen und weiſsen Bernſteinſäure nicht hinreicht.

M. ſ. hierüber deſſen *Mémoires de l'academie de Berlin*, 1753. p. 57 u. f.

1758 zeigte bereits Doſſie das Unnütze in dem Zuſatz von Sand, bey der Deſtillation des Bernſteins, und daſs ein behutſam regiertes Feuer dabey hinreichend ſey, um das Ueberſteigen des Bernſteins zu verhüten,

welches man früher durch den Zusatz von Sand beabsichtigte.

M. s. hierüber dessen *Elaboratory laid open.* London, 1758. 8.

1760 setzte Stockar de Neuforn die Eigenthümlichkeit der Natur der Bernsteinsäure gegen die Zweifel mehrerer Chemiker in völlige Sicherheit, und trug durch seine deshalb angestellten Versuche sehr vieles zu deren näheren Kenntniss bey.

M. s. dessen *Dissertatio et tractat. chemic. medic. de succino.* Lugdun. Batavor. 1760. 4. und 1761.

1775 bestätigte auch Leonhardi diese Angabe Stockar's, und brachte durch seine Versuche, welche er über die Verbindung derselben mit mehreren Salzbasen anstellte, noch mehr Licht über diesen Gegenstand.

M. s. dessen *Programm. de salibus succineis et observationes quasdam chemicas.* Lips. 1775.

Wiegleb verbesserte die Ausscheidungsarbeit der Bernsteinsäure aus dem Bernstein dadurch, dass er zur leichten Abscheidung der entwickelten Säure von anhängenden Oeltheilchen halb so viel Wasser, als man Bernstein zur Destillation eingesetzt habe, in die Vorlage vorzuschlagen vorschrieb.

M. s. hierüber dessen Handbuch der Chemie, 2te Ausgabe, II. Bd. 1781. S. 53.

Lowitz theilte 1793 ein Verfahren mit, *die* Bernsteinsäure durch Anwendung von Kohlenpulver vollkommen zu reinigen, welches von vielen Chemikern als völlig praktisch, und als das bessere unter den existirenden Reinigungsmitteln befunden worden ist.

M. s. h. Crell's chemische Annalen, 1795. 1. B. S. 52 u. f.

Die vor und nach Lowitz Entdeckung, die Bernsteinsäure zu reinigen, zur Erreichung dieses Zwecks gemachten Vorschriften sind ausser den von Pott getha-

nen kürzlich folgende: 1) die von Cartheuser durch Auflösen der Säure in Weingeist, Mischung der Auflösung mit 6 Mahl so vielem Wasser, Filtriren der trüben Flüssigkeit und Krystallisiren der Säure nach wieder abgeschiedenem Weingeist; 2) die von Stockar durchs Sublimiren nach dem Vermischen mit Kochsalz; 3) die von Scheffer, durch gleiches Behandeln nach dem Vermischen mit reinem Sande; 4) die von Bergmann, durch dasselbe Verfahren nach dem Vermischen mit kalkfreyem Thon; 5) die von Fischer, ebenfalls durchs Sublimiren nach dem Vermischen mit reiner Alaunerde; 6) die nach dem altpreussischen Dispensatorium und nach Trommsdorff's Angabe, durch eine neue gelinde Sublimation für sich; 7) die von Struve, durchs Neutralisiren derselben mit Austerschalen, und Abscheiden der Säure aus dem durch Krystallisation gereinigten bernsteinsauren Kalk, durch Schwefelsäure; 8) die von Richter durchs Neutralisiren der Säure mit Kali, Ausscheiden der Säuren aus dieser Verbindung durch essigsaures Bley und Trennung der Säure aus dem dadurch entstandenen vorher wohl ausgewaschenen bernsteinsauren Bley durch Schwefelsäure u. s.; 9) die von Hermbstädt und Guyton de Morveau, durchs Erhitzen der Bernsteinsäure mit etwas Salpetersäure.

1806 zeigte Vogelsang durch Versuche die Präexistenz der Bernsteinsäure im Bernstein, und bestätigte dadurch die frühern Angaben von Gehlen und Hecker über diesen Gegenstand.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 14. B. 2. St. 1806. S. 180—187.

Bucholz überzeugte sich 1811 durch neue Versuche von der Richtigkeit und Brauchbarkeit des Lowitz'schen Verfahrens, die Bernsteinsäure vollkommen durch Kohle zu reinigen, und deren Erfolg sprach so günstig für diese Angabe, dass selbst vollkommen braune,

mit Bernsteinöle durchzogene Bernsteinsäure durch halbstündiges Kochen mit 8 Theilen Wasser und 2 Theilen reinem Kohlenpulver vollkommen weiss dargestellt wurde; da hingegen eben derselbe die Reinigung dieser Säure durch Salpetersäure nicht im geringsten vortheilhaft finden konnte.

M. s. **Bucholz** Almanach für Apotheker u. s. w. 1815. S. 45.

§. 229.

Beste Darstellungsart der reinen Bernsteinsäure aus dem Bernstein.

Um die Bernsteinsäure (*Acidum succinicum*) zu gewinnen, kennt man keinen andern Weg, als den, sie durch trockne Destillation aus dem Bernstein zu ziehen. Auf diese Art wird sie von vielen Leuten in Preussen, besonders in der Gegend von Königsberg, die sich eigends damit beschäftigen, gewonnen, und von diesen zu ihrer Darstellung der Abgang des Bernsteins (Bernsteingrus) und die schlechtern Sorten dieses Naturprodukts benutzt. Da jedoch die Säure, welche diese Leute liefern, im Handel sehr oft verfälscht vorkommt, folglich der Apotheker nicht selten damit betrogen wird; so ist es besser, wenn er sich die Bernsteinsäure selbst bereitet und zur vortheilhaftesten Erreichung dieses Zwecks am besten auf folgende Art verfährt: Mit einer beliebigen Menge reiner Bernsteinstücke, oder auch von sonstigen Unreinigkeiten befreyeten klaren Bernsteinabgangs, fülle man eine gläserne oder irdene, wohl mit Lehm, Hede und etwas Sand beschlagene Retorte bis auf $\frac{2}{3}$ an, lege die gläserne ins Sandbad, so dass sie bis an den Hals im Sande liege und nur einen Finger breit hoch Sand unter sich habe, und die irdene in einen Reverberirofen, verbinde sie mit einer geräumigen Vorlage, in welcher halb so viel Wasser, als der zur Destillation übergebene Bernstein betrug, befindlich ist, durch einen guten Kütt aus Mehlkleister und Gyps, kütte,

um den bey der Deſtillation des Bernſteins ſich entwickelnden Gasarten einen Ausgang zu verſchaffen, zwiſchen die Fugen eine ſehr dünne Λ förmige Glasröhre, deren herausſteigenden Schenkel man in ein leeres Glas führen kann. Iſt das Lutum gehörig ausgetrocknet, ſo gebe man anfangs gelindes, ſpäterhin ſtufenweiſe zu vermehrendes Feuer, bis Flüſſiges übergeht, und erhalte es in gleichem Grade ſo lange, als das übergehende Oel noch nicht zu dunkel gefärbt erſcheint. Fängt dieſes an dicker überzugehen, ſo nehme man die Vorlage weg, ſäubere den Retortenhals von etwas darin hängender Bernſteinſäure, lege eine friſche Vorlage vor; und nimmt man keine Rückſicht auf den Rückſtand in der Retorte, ſo verſtärke man das Feuer bis zum Glühen des Bodens derſelben, und unterhalte es ſo lange, als noch eine ölige Flüſſigkeit übergeht. Bey dieſem Verfahren geht anfangs blos eine helle wäſſerige, etwas eſſig- und bernſteinſäurehaltige Flüſſigkeit über, die ſich mit dem vorgeſchlagenen Waſſer vereinigt; etwas ſpäter folgt auch die kryſtalliniſche Bernſteinſäure, die theils von dem vorgeſchlagenen Waſſer aufgenommen wird, theils an den Wänden der Vorlage und in dem Retortenhalſe ſich kryſtalliſirt, und noch ſpäter folgt erſt das Oel, anfangs ungefärbt, dann gelb und endlich dunkel gefärbt, aber immer noch in Begleitung mit wäſſeriger Flüſſigkeit und Bernſteinſäure. Setzt man nun die Deſtillation nur ſo weit fort, bis jener Zeitpunkt eintritt, in welchem das Oel dunkel gefärbt überzugehen anfängt, ſo bleibt ein harzähnlicher glänzender ſchwarzer Rückſtand, welchen man *Colophonium ſuccini* nennt, und den man, da er ſich leicht in Terpentinöl auflöſt, ſehr gut zum Bernſteinfirniſs anwenden kann. Geſchieht hingegen die Fortſetzung der Deſtillation bis zu dem Punkte, bey welchem beym Glühen des Bodens der Retorte nichts mehr deſtillirt, ſo bleibt eine ſchwarze glänzende, oder auch nur lockere glanzloſe unauflösliche Kohle zurück. Während der Deſtillation entweicht aber auch kohlen-

ſtoffſaures Gas und Kohlenwaſſerſtoffgas durch den angekütteten Tubulus, und bisweilen auch etwas Berſteinöl, welches ſich in dem Gläschen, worein der eine Schenkel der eingekütteten Glasröhre geleitet worden, verdichtet. Das Oel in der zum zweyten Mahle vorgelegten Retorte iſt ſchwarz und dickflüſſig, geht im Fortgange der Arbeit immer dicker, am Ende ſo dick wie Theer, über, bisweilen auch in Begleitung von etwas Wäſsrigem und etwas Bernſteinſäure. Zur Abſonderung des Oels von der Bernſteinſäure wird nun folgender Maaſsen verfahren: Man ſondere das in der erſten Vorlage befindliche wäſſerige bernſteinſäurehaltige Deſtillat von dem obenauf ſchwimmenden Oele durch einen Scheidetrichter, ſchüttele das Oel mit halb ſo viel, als es beträgt, heiſsem Waſſer zur Abſonderung noch anhängender Bernſteinſäure, trenne das Abwaſchwaſſer ebenfalls von dem Oele und hebe letzteres unter dem Namen Bernſteinöl (*Oleum ſuccini*) auf. Die ſämmtliche wäſſerige Flüſſigkeit gebe man jetzt in die Vorlage zurück und ſuche durchs Umſchütteln und Erwärmen die noch an den Wänden der Vorlage hängende Bernſteinſäure aufzulöſen, ſetze zu gleichem Zwecke auch die aus dem Retortenhalſe erhaltene Säure hinzu, und ſollte ſich bey dem Deſtillate der zweyten Vorlage auch noch wäſſeriges Deſtillat und trockne Säure befinden, ſo ſcheide man die Säure vom Oele auf die angeführte Art, und gebe auch dieſe Auflöſung zu der vorigen; das Oel aber hebe man zur Hellmachung durch Rectification beſonders auf. Iſt auf dieſe Art alle Bernſteinſäure in eine Flüſſigkeit vereinigt, ſo gieſse man dieſe zur Abſonderung noch mechaniſch anhängender Oeltropfen auf ein durchnäſstes Filter von ſauberem Flieſspapier. Die abfiltrirte Flüſſigkeit bringe man hierauf durchs Verdunſten in einem ſilbernen, porcellanenen oder gläſernen Abrauchegeſchirr bis zum Kryſtalliſationspunkte, welchen man durchs Erkalten von einigen Tropfen der Auflöſung auf einem kalten Körper und Kryſtalliſiren der-

felben erfährt, laſſe ſie langſam zum Kryſtalliſiren erkalten, und verfahre mit der von der kryſtalliſirten Bernſteinſäure abgegoſſenen Flüſſigkeit auf dieſelbe Weiſe ſo lange, als ſich noch Säure dadurch abſcheiden läſst. Die kryſtalliſirte Säure gebe man, nachdem die ihr anhängende Flüſſigkeit gehörig abgelaufen, jedes Mahl auf ſauberes weiſses Fliesspapier zum Trocknen. Sollte die Säure auf dieſe Weiſe noch nicht von anhängendem Oele gehörig gereinigt worden ſeyn, und ſie daher zu dunkel erſcheinen, ſo preſſe man ſie wiederholt zwiſchen Flieſspapier, wodurch ein groſser Theil eingeſogen werden wird, löſe ſie hierauf in 8 Mahl ſo viel, als ſie beträgt, ſiedendem deſtillirten Waſſer auf, gieſse ſie abermahls durch ein durchnäſstes Filter, und ſtelle die Flüſſigkeit zum Kryſtalliſiren bey Seite. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit befördere man auf die ſchon angeführte Art ſo oft zum Kryſtalliſiren als ſich noch Säure ausſcheiden läſst, und trockne die erhaltenen Kryſtalle, wie ſchon ebenfalls angeführt worden. Die auf dieſe Art gereinigte Bernſteinſäure iſt mehr oder weniger gelb, ſeltener ungefärbt, und enthält noch einen Antheil Bernſteinöl in chemiſcher Vereinigung; ihr Betrag iſt im Durchſchnitt bey dem angeführten Verfahren von 16 Unzen Bernſtein ½ Unze bis 6 Drachmen. Da von einigen Aerzten die Bernſteinſäure nur in dieſem Zuſtande als wirkſam angeſehen wird, ſo muſs der Pharmaceut von einer bis zu dem angeführten Punkte gereinigten vorräthig halten. Sollte man aber an einem oder dem andern Orte gewohnt ſeyn, zum ärztlichen Gebrauche eine ganz ölfreye und ungefärbte Bernſteinſäure anzuwenden, ſo müſste man dazu die Bernſteinſäure noch durch folgendes Verfahren behandeln: Man löſe eine beliebige Menge Bernſteinſäure in 12 Theilen ſiedendem Waſſer in einer gläſernen Retorte, ſilbernen Pfanne, oder in einer irdenen wohlglaſurirten Abrauchesſchale auf, ſetze hierauf ſo viel als man Säure in Arbeit genommen, heiſs gepülverte geglühete und von

Aſche und dem feinſten Pulver wohl befreyete büchene Kohlen hinzu, und laſſe das Flüſſige bis zur Hälfte ſiedend verdunſten, hierauf filtrire man etwas davon: iſt das durchgelaufene völlig waſſerklar, und liefert es zur Trockne verdunſtet einen völlig weiſsen Rückſtand, ſo kann man die Reinigung der Bernſteinſäure als vollendet anſehen; gegentheils aber iſt es nöthig, noch halb, oder noch ein Mahl ſo viel Kohlenpulver, als wie vorhin hinzuzufügen, und mit einem neuen Zuſatze von deſtillirtem Waſſer, wie geſagt, zu kochen. Die Entfärbung der gefärbteſten Bernſteinſäure wird man durch doppelt ſo viel, und der gewöhnlich gelb oder bräunlich gefärbten durch ſo viel, als ſie beträgt, Kohlenpulver völlig bewirken können. Hat man ſich auf die angezeigte Art von der völligen Entfärbung der Bernſteinſäure überzeugt, ſo verdünne man die Auflöſung der Säure mit halb ſo viel Waſſer als ſie beträgt, laſſe das Ganze zum Sieden kommen und gebe es noch heiſs auf ein Filter von ſauberem Flieſspapier, bringe alsdann den kohligen Rückſtand wieder zurück in das vorige Gefäſs, koche ihn einige Minuten mit halb ſo viel Waſſer, als die Flüſſigkeit vorher betrug, aus, und gebe das Ganze auf das vorige Filter zurück. Die erhaltene Flüſſigkeit verdunſte man in dem vorigen gereinigten Gefäſse bis zum Kryſtalliſirpunkte, welcher wie vorhin gefunden werden kann, und ſtelle das Abrauchegefäſs an einen Ort zum ruhigen Erkalten bey Seite. Mit der von den Kryſtallen abgeſonderten Flüſſigkeit verfahre man wie vorhin, trockne die erhaltenen Kryſtalle auf die ſchon angezeigte Art, und hebe ſie unter dem Namen gereinigte Bernſteinſäure (*Acidum ſuccinicum purum* ſ. *depuratum*) in einem ſaubern Glaſe wohl verwahrt auf.

§. 230.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausſcheidung der Säure aus dem Bernſtein.

Der Bernſtein iſt ein eigener harziger Körper, der aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſteht, und wie das Benzoeharz in ſeiner Miſchung eine eigenthümliche Säure, die Bernſteinſäure, hat. Wird dieſer Körper einer erhöheten Temperatur ausgeſetzt, ſo geht eine Entmiſchung deſſelben vor, und deſſen Beſtandtheile treten in einem andern Verhältniſſe zuſammen: Antheile von Waſſerſtoff und Sauerſtoff vereinigen ſich mit einander zu Waſſer, welches gröſstentheils im Anfange der Deſtillation entſteht und in die Vorlage übergeht; andere Antheile von Kohlenſtoff, Sauerſtoff und Waſſerſtoff vereinigen ſich zu etwas Eſſigſäure, die ſich ebenfalls gleich anfangs entwickelt; noch andere Antheile von Kohlenſtoff, Sauerſtoff und Waſſerſtoff mit vorwaltendem Waſſerſtoff und geringerer Menge Sauerſtoff verbinden ſich zum Bernſteinöle, das nach der Menge des durch die ſteigende Einwirkung des Feuers aufgenommenen Kohlenſtoffs weiſs, gelb, bräunlich und braun erſcheint; wieder andere Antheile von Kohlenſtoff und Waſſerſtoff und von Kohlenſtoff und Sauerſtoff verbinden ſich vorzüglich gegen das Ende der Deſtillation bey der ſteigenden Hitze zu Kohlenwaſſerſtoffgas und kohlenſtoffſaurem Gas; als Rückſtand bleibt eine aus Kohlenſtoff mit einem Antheile Waſſerſtoff beſtehende Kohle. Während ſich nun ſo der gröſste Theil der Beſtandtheile des Bernſteins zu flüchtigen Verbindungen vereinigt, wird auch die vorher mit dem Bernſtein innig gemiſcht geweſene Säure frey, und geht beſonders im Anfange der Arbeit, während der Bernſtein in vollkommenen Fluſs geräth, theils mit dem ſich gebildet habenden Waſſer vereinigt, theils für ſich verflüchtigt in die Vorlage, wo ſie ſich kryſtalliſirt, über. Die Reinigung der kryſtalliſirten Bernſteinſäure von anhän-

gendem Oele wird um so schwieriger, je dicker das Oel ist, daher man die Vorlage dann wechseln muss, wenn sehr dunkel gefärbtes Oel zu destilliren anfängt. Die auf die zuerst angeführte Art bewirkte Reinigung der Bernsteinsäure geschieht theils mechanisch, theils chemisch; die erste bedarf keiner Erklärung, und die zweyte ist der Erfolg der durch die Auflösung in Wasser geschwächten Verwandtschaft der Bernsteinsäure zum Oele, wodurch dieses theils durch die beym Sieden einwirkende Hitze sich verflüchtigen kann, theils durchs Filtriren durch ein nasses Filter, auf diesem zurückgehalten wird; da aber die Verwandtschaft der Bernsteinsäure zu einem Antheil Bernsteinöle sehr innig ist und um so inniger, je dickflüssiger das damit vereinigte Oel ist, so kann durch ein noch so oft wiederholtes Auflösen, Filtriren und Krystallisiren dennoch das Oel nicht völlig getrennt werden, sondern man muss, um diesen Zweck zu erreichen, die zweyte Reinigungsart durch Kohlen vornehmen. Diese scheint der Erfolg einer chemischen Einwirkung der Kohle auf die Bestandtheile des mit der Bernsteinsäure vereinigten Oels zu seyn, wodurch das Oel völlig zerstört, und folglich die Säure rein dargestellt wird. Bey der Anwendung der Kohlen zur oben angeführten Reinigung der Bernsteinsäure muss vorzüglich deshalb mit darauf gesehen werden, dass dieselben von aller Asche und allem Staube vorher gereinigt sind, damit 1) nicht durch die auflöslichen Erden der Asche ein Theil Bernsteinsäure neutralisirt werde und theils dadurch verloren gehe, theils die übrige Säure verunreinige; und 2) die Absonderung des Kohlenpulvers von der Säure um so leichter bewirkt werden könne.

§. 231.

§. 231.

Beschreibung der Eigenschaften der reinen Bernsteinsäure.

Die reine Bernsteinsäure ist ungefärbt, geruchlos, eigenthümlich sauer und etwas erwärmend schmeckend. (Die noch nicht ganz von Oel gereinigte schmeckt und riecht nach diesem und ist dadurch gelblich, gelb, bräunlich oder braun gefärbt.) Sie kryſtallisirt in glänzenden und undurchsichtigen dreyseitigen Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen oder in geschobenen Tafeln, auch kommt sie nadelförmig, schuppenförmig und Schmetterlings-flügelförmig kryſtallisirt vor. Die Kryſtalle sind luftbeständig. Erhitzt schmelzt sie und verflüchtigt sich nachgehends fast ganz in weissen Dämpfen, die entzündlich sind und stark zum Husten reizen; jedoch scheint ein Theil dabey zersetzt zu werden, welcher etwas Kohle hinterläfst, und welche Zersetzung um so stärker ist, je mehr Oel sie noch beygemischt enthält. Sie bedarf 25 Theile (bey Statt findender Verunreinigung mit Oel noch mehr) kaltes Wasser und nur $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile siedendes Wasser zur Auflösung; kryſtallisirt folglich sehr gut durchs Erkalten. Auch in siedendem Alkohol ist sie leicht auflöslich, weniger leicht im kalten. Durchs Destilliren mit 2 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen schwarzem Manganoxyde wird sie in Essigsäure verwandelt. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu einer Reihe ausgezeichneter Salze (bernsteinsaure Salze), die sich unter andern vorzüglich dadurch auszeichnen, dafs sie im aufgelösten Zustande das Eisen aus seinen Auflösungen in Säuren zum braunen bernsteinsauren Eisenoxyde fällen. Die Bestandtheile der Bernsteinsäure sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

§. 232.

Prüfung der Bernsteinsäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die möglichen Verunreinigungen und Verfälschungen, welchen die Bernsteinsäure am mehrsten ausgesetzt ist, sind folgende: 1) Die Verunreinigung durch einen Antheil noch beygemischten Oels, welches doch der noch nicht völlig gereinigten und als solche vorräthig gehaltenen zu keinem Vorwurfe gereichen kann, wenn sie nicht etwa braun, sondern gelb oder bräunlich gelb aussieht; 2) die Verfälschung durch Weinstein; 3) die durch Weinsteinsäure; 4) die durch Sauerkleesalz und Sauerkleesäure; 5) die durch mit Säure übersetztes schwefelsaures Kali; 6) die durch mit Säure übersetztes salzsaures Ammonium; 7) die durch Ammonium.

1) Die Verunreinigung durch anhängendes Bernsteinöl giebt der zu starke Geruch und die zu dunkle Farbe der Säure zu erkennen, da eine gute, völlig gereinigte Bernsteinsäure ungefärbt seyn muſs, und eine noch nicht völlig gereinigte Bernsteinsäure doch nicht dunkelbraun, sondern nur gelb oder bräunlich gelb, oder höchstens bräunlich grau erscheinen darf.

2) Die Verfälschung durch Weinstein läſst sich folgender Maaſsen entdecken: Man digerire entweder die Säure mit Alkohol, wobey der gegenwärtige Weinstein zurückbleiben wird; oder man werfe etwas der Säure auf Kohlen, so wird sich die Verfälschung durch Weinstein aus dem brenzlichen Geruch und aus der zurückbleibenden kalihaltigen Kohle entdecken lassen.

3) Die Entdeckung der Verfälschung durch Weinsteinsäure wird, wie folgt, anzustellen seyn: Man bilde mit kaltem Wasser eine Auflösung der zu prüfenden Säure, und setze allmählig eine concentrirte Auflösung von Kali (*Ol. tartar. per deliquium*) hinzu; war Wein-

steinsäure gegenwärtig, so entsteht jetzt ein Niederschlag von Weinstein; gegentheils bleibt alles klar. Beym Verbrennen hinterläſst auch eine so verfälschte Bernsteinsäure eine starke lockere Kohle.

4) Die Verfälschung mit Sauerkleesäure giebt sich zu erkennen durch einen weiſsen Niederschlag, welchen sie beym Vermischen im aufgelösten Zustande mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kalke bewirkt, und daſs das Sauerkleesalz gegenwärtig sey, ergiebt sich aus der beym Verbrennen bleibenden kalihaltigen Kohle, in Verbindung mit der Eigenschaft, die Auflösung des schwefelsauren Kalks zu zerlegen und einen Niederschlag daraus zu bewirken.

5) Die Verfälschung der Bernsteinsäure mit saurem schwefelsauren Kali, die oft in einem solchen Grade Statt findet, daſs geradezu ein solches mit Bernsteinöl geträukte für ächte Bernsteinsäure im Handel vorkommt. Der schrumpfende saure Geschmack, die Feuerbeständigkeit, die Unauflöslichkeit in heiſsem Alkohol, und die Eigenschaft, im Waſser aufgelöst eine Auflösung von salpetersaurem Bley zu einem weiſsen in verdünnter Salpetersäure unauflöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Bley zu fällen, geben eine solche Verunreinigung bestimmt zu erkennen. Die Sublimation eines Antheils einer solchen verfälschten Säure und die Auflösung von etwas derselben in Alkohol deuten auf einen Antheil ächter Bernsteinsäure.

6) Die Verfälschung der Bernsteinsäure durch saures salzsaures Ammonium, hat sowohl dem Grade als der Art nach gleiche Bewandtniſs, wie die mit dem sauren schwefelsauren Kali; denn unter dem Namen der Bernsteinsäure kommt oft ein ebenfalls mit Bernsteinöle durchtränktes saures salzsaures Ammonium vor. Diese Art der Verfälschung entdeckt die Unauflöslichkeit einer solcheu Säure in Alkohol, die Entwickelung von Ammonium beym Reiben derselben mit Aetzkalk und

Kali, ferner die Beſchaffenheit des Sublimats beym Sublimiren in verſchloſſenen Gefäſsen, und endlich die Vergleichung der ſonſtigen Eigenſchaften dieſer mit den angeführten der reinen Bernſteinſäure.

7) Die Verfälſchung mit Ammonium, entweder durch bloſses Vermengen, oder durch die Anwendung einer mit Ammonium neutraliſirten Bernſteinſäure in Ueberſchuſs an Säure, läſst ſich folgender Maaſsen ausmitteln: Die erſte Art durch das bloſse Vermengen mit Ammonium wird man ſchon durch den bloſsen ammonialiſchen Geruch entdecken können; was aber die zweyte Art der Verfälſchung durch Ammonium anbelangt, wobey das Ammonium mit der Bernſteinſäure chemiſch verbunden, zur Verfälſchung derſelben angewendet wird, ſo wird ſich dieſelbe durch das beym Reiben mit Aetzkalk entwickelnde Ammonium, durch die Sublimationsfähigkeit und durch den roth bräunlichen Niederſchlag, welchen etwas davon in einer neutralen Auflöſung eines vollkommenes Eiſenoxyd enthaltenden Salzes machen wird, darthun laſſen.

e) Von der Benzoeſäure.

(Benzoeblumen. *Acidum benzoicum. Flores Benzoes.*)

§. 233.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der Erfinder der Benzoeſäure ſcheint Blaiſe de Vigenere, der ſie unter dem Namen Benzoeblumen 1608 anführt, zu ſeyn. Er erhielt ſie durch die trockene Deſtillation des Benzoeharzes.

M. ſ. hierüber deſſen Schrift *du feu et du ſel.* Paris 1608. 4.

1703 machte Turquet de Mayerne 2 Vorſchriften bekannt, die Benzoeſäure aus dem Benzoeharze zu gewinnen. Nach der einen ſollte das Benzoeharz mit einem Zuſatze von Sand aus einer Glasretorte deſtillirt,

nach der andern aber das Benzoeharz in einem irdenen Topfe, über welchen man eine Löſchpapiertute aufgebunden hätte, erhitzt werden.

M. ſ. hierüber d. Schrift *Pharmacopoea in oper. medic. in quib. continuentur conſil. epiſtol. obſervat. pharmacopoeae variaeque medicamentorum formulae, quae in uſum Annae et Mariae Angliae reginarum praeſcripta fuere etc., cura et ſtudio* Joſ. Browne. fol. London. 1703. B. II. S. 118.

1671 wurde Ehrenfried Hagedorn zufällig mit einem Verfahren bekannt, die Benzoeſäure auf naſſem Wege aus dem Benzoeharze darzuſtellen, das aber in der Folge nicht weiter berückſichtigt worden zu ſeyn ſcheint. Als er nämlich die Auflöſung des Benzoeharzes in Weingeiſt zur Erlangung des bekannten Schönheitsmittels, der Jungfernmilch (*Magiſterium benzoes*), mit Waſſer gefällt hatte, ſo fand er nach Verlauf eines Monats aus der vom ausgeſchiedenen Harze getrennten geiſtig wäſſerigen Flüſſigkeit Benzoeſäure kryſtalliſirt.

M. ſ. hierüber d. *Ephemerid. academ. caeſareae Natur. curioſorum*, Dec. I. Ann. II. Anno 1671. Jenae. Obſervat. 240 u. f.

1775 gab zuerſt Scheele ein Verfahren an, die Benzoeſäure vortheilhafter auf naſſem Wege aus dem Benzoeharze zu gewinnen, welchem zu Folge 16 Unzen Benzoeharzpulver, mit einer aus 4 Unzen gebranntem Kalk und 9 Pfund Waſſer gebildeten Kalkmilch ½ Stunde gekocht, die Auflöſung klar filtrirt, der Rückſtand noch einige Mahl mit Waſſer ausgekocht, dieſes ebenfalls filtrirt, darauf die das benzoeſaure Kalk enthaltenden Flüſſigkeiten bis auf 2 Pfund eingedickt und durch Zuſatz von Salzſäure zu dieſer Auflöſung die Benzoeſäure wieder ausgeſchieden werden ſollte. Bey welchem Verfahren man das rückſtändige Benzoeharz noch als Räuchermittel benutzen könnte.

M. ſ. hierüber *Vetenskap. academie Handling.* 1775. p. 129. Scheele's ſämmtl. phyſiſche Werke durch Hermbſtädt, B. II. S. 93.

1781 verbesserte Göttling Scheele's Verfahren durch Anwendung des unvollkommen kohlenstofffauren Kali anstatt des Kalks, wobey er weniger Wasser als bey jenem zur Auskochung des Benzoeharzes nöthig fand. Nach dessen Verfahren sollen 16 Unzen Benzoeharz 3 Unzen unvollkommen kohlenstofffaures Kali mit einer hinreichenden Menge Wasser einige Mahle ausgekocht, die das benzoesaure Kali enthaltenden Flüssigkeiten bis auf einige Pfund eingedickt, und alsdann mit der wohlfeilern Schwefelsäure die Benzoesäure ausgeschieden werden.

M. s. hierüber dessen Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1782. S. 160.

1783 verbesserte Gren Göttling's Verfahren dadurch, dass er Natron anstatt des Kali zur Auskochung des Benzoeharzes vorschrieb, wobey unter Anwendung der Schwefelsäure zum Ausscheiden der Benzoesäure aus ihrer Verbindung mit dem Natron ein in Wasser leichter auflösliches Salz entstehe, als bey Anwendung des Kali, dieses folglich sich auch weit leichter und sicherer von der Benzoesäure trennen lasse, als bey Anwendung des Kali und der Schwefelsäure, weil hierbey ein weit schwerauflöslicheres Salz entstehe, das, wenn die benzoesäurehaltige Flüssigkeit stark eingedickt worden sey, leicht mit der ausgeschieden werdenden Benzoesäure niederfallen könne.

M. s. hierüber Crell's neueste Entdeckungen in der Chemie, 8ter Theil, S. 117.

Die auf diese angeführten 3 Arten gewonnene Benzoesäure enthält noch einen Antheil Harziges beygemengt, das sie gelblich färbt und sie in rein krystallisirtem Zustande darzustellen hindert; von welchem Antheile sie auch nur sehr schwer und mit grossem Verluste durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren rein darzustellen ist. Dieses leichter zu bewirken, ent-

deckte Lowitz 1793, und fand in dem Kochen deſſelben mit gleich viel Kohle das Mittel dazu.

M. ſ. hierüber Crell's chemiſche Annalen 1795, 1. B. S. 34.

1798 zeigte Dejeux durch Verſuche, daſs ſich auch durch das Auskochen des Benzoeharzes mit bloſsem Waſſer die Benzoeſäure daraus in einem ſehr reinen Zuſtande ausſcheiden laſſe; doch hat dieſes Verfahren wegen der geringen Ausbeute (16 Unzen Harz geben nur 3 bis 4 Drachmen davon) und der ſonſtigen groſsen Umſtändlichkeiten keinen Beyfall gefunden.

M. ſ. hierüber d. *Journal des Pharmaciens année* V. N. V. p. 59. und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 6. B. 2. St. S. 189.

1801 theilte Fiſcher auch ein Verfahren mit, die Benzoeſäure völlig gereinigt darzuſtellen, welches darin beſteht, die alkaliſche vom Harze abgegoſſene Lauge ſo lange mit der Säure zu vermiſchen, bis das überſchüſſige Kali neutraliſirt ſey, alsdann die Flüſſigkeit mit dem 16ten Theile des angewendeten Harzes Kohlenpulver zu kochen, nach dem Erkalten die helle Flüſſigkeit abzugieſsen, dieſe von neuem mit zu Schaum geſchlagenem Eyweiſs zur völligen Abſonderung des Harzes und feiner Kohlentheilchen wieder zu kochen, und endlich durch Zuſatz von einer Säure die Benzoeſäure aus der klaren Flüſſigkeit zu trennen. Dieſes Verfahren hat in ſo fern Vorzüge vor dem von Lowitz angegebenen, als dabey nicht ſo viel Säure durchs Sieden verloren geht.

M. ſ. hierüber deſſen Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis u. ſ. w. 1801. S. 24—34.

1806 ſtellte Süerſen mehrere Verſuche zur Verbeſſerung des Verfahrens, die Benzoeſäure aus dem Benzoeharze auf naſſem Wege auszuſcheiden, an, und leitete aus den Reſultaten daraus folgendes Verfahren ab:

16 Unzen Benzoeharzpulver ſollen mit 12 Drachmen unvollkommen kohlenſtoffſaurem Kali und ſattſa-

men Waſſer 1 Stunde lang gekocht, das Harz hierauf herausgenommen, nochmahls gepülvert, mit der vorigen Lauge wiederum ½ Stunde gekocht und dieſes Verfahren noch 3 Mahl wiederholt werden. Die hierdurch erhaltene Flüſſigkeit ſoll klar ſeyn und nach dem Erkalten durchs Zerlegen mit Schwefelſäure 20 Drachmen reine Benzoeſäure liefern; alſo bey Anwendung weit weniger Alkali als ſonſt mehr Säure geben, da man gewöhnlich von einer gleichen Menge Benzoe nur 16 Drachmen Benzoeſäure erhielt.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung im Berliniſchen Jahrbuche für die Pharmacie u. ſ. w. 1806. S. 121—141.

1810 ſtellte Bucholz ebenfalls Verſuche über dieſen Gegenſtand an, fand dabey das Verfahren Süerſen's, wegen des jedesmahligen Zuſammenſchmelzens des Harzes beym Sieden, des deshalb nöthig werdenden Zerreibens und gleichen Behandelns mit der alkaliſchen Flüſſigkeit noch immer zu umſtändlich, zeitraubend und koſtſpielig, und ſchlug zur Verbeſſerung dieſes ein anderes Verfahren vor. Nach dieſem ſollten 16 Unzen feines Benzoeharzpulver und 28 Drachmen kryſtalliſirtes kohlenſtoffſaures Natron (*Natrum ſubcarbonicum*), alſo halb ſo viel als die *Pharmacopoea boruſſica* dazu vorſchrieb, in einer porcellanenen Schale oder in einem irdenen wohlglaſurirten Gefäſse mit kaltem Waſſer zu einem dünnen Brey durch fortwährendes Reiben mit einem porcellanenen, gläſernen oder ſerpentinenen Piſtill geformt, dieſer alsdann in einem Sandbade unter beſtändigem Reiben ſo weit erwärmt werden, bis das Waſſer zu verdampfen anfinge und die entwickelt werdenden Gasbläschen die Einwirkung der Benzoeſäure des Harzes auf das kohlenſtoffſaure Natron zu erkennen geben. In dieſer Temperatur ſoll das Ganze unter fortwährendem Umrühren 3 bis 4 Stunden erhalten, die vom Harze durchs Filter abgeſonderte Flüſſigkeit zur Neutraliſirung des überſchüſſigen Natrons behutſam mit

verdünnter Schwefelsäure vermischt, die sich hierdurch noch absondernden im freyen Natron aufgelöst gewesenen Harztheilchen durchs Filter geschieden und endlich die Flüssigkeit zur Absonderung der Benzoesäure selbst mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt werden. Die hierdurch und durch wiederholtes Verdunsten und Erkalten abgeschiedene Säure soll ferner zur Reinigung von noch etwas anhängendem Harze, Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron nochmahls in genugsamen siedendem Wasser aufgelöst, filtrirt und durchs Krystallisiren rein dargestellt werden u. s. f. Durch welches Verfahren eine so grofse Menge Benzoesäure, wie Süersen erhalten hatte, mit weniger Mühe erhalten wurde.

M. s. hierüber dessen Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1810. S. 50—51.

1811 unternahm Bucholz die Analyse des Benzoeharzes und leitete daraus das unten angeführte bessere Verfahren, die Säure aus dem Benzoeharze zu gewinnen und sie zu reinigen, ab, welches darum den übrigen vorzuziehen zu seyn scheint, weil man bey ihm bey einer gleichen Ausbeute von Säure weder Alkali noch Säure gebraucht und der angewendete Alkohol wieder gewonnen wird.

§. 234.

Beste Ausscheidungsart der Benzoesäure aus dem Benzoeharze.

Man übergiefse 1 Theil des zur Abscheidung der Benzoesäure bestimmten Benzoeharzes im gepülverten Zustande in einem gläsernen Kolben mit 4 Theilen Weinalkohol, setze das Gemisch 24—48 Stunden, oder so lange in Digestion, bis das Harz aufgelöst worden ist, reinige die entstandene Auflösung von dem dem Benzoeharze beygemengten Sande, Spähnen und dergl. durchs Filtriren, wasche das Filter noch mit einigen Unzen Alkohol aus, und gebe das sämmtliche geistige benzoeharz-

haltige Flüſſige, entweder in den vorigen vorher gereinigten, oder einen andern etwas geräumigen hohen Kolben, und bey Behandlung von gröſsern Mengen in eine völlig blanke kupferne Deſtillirblaſe, worin ſich 12 Theile deſtillirtes Waſſer befinden, unter anhaltendem Umrühren oder Schütteln zur Vereinigung des Ganzen zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge. Hierauf deſtillire man nach angefügtem Helme und Vorlage alles Geiſtige bis auf die letzte Spur über, gieſse nun noch heiſs die zurückgebliebene wäſſerige Auflöſung der Benzoeſäure, die ſich über dem an den Wänden und Boden des Kolbens oder der Blaſe anhängenden Harze befinden wird, durch ein Filter ab, und ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einem kühlen Orte bey Seite. Den harzigen Rückſtand im Kolben oder in der Blaſe löſe man, wenn man es der Mühe werth hält und die Abſicht hat, alle Benzoeſäure aus dem Harze abzuſcheiden, nochmahls in 3 Theilen Alkohol auf, vermiſche die Auflöſung, wie vorhin, mit 9 Theilen Waſſer, deſtillire alsdann ebenfalls das Geiſtige davon ab und gieſse den wäſſerigen Rückſtand noch heiſs durchs vorige Filter. Nach vollendeter Ausſcheidung der Benzoeſäure aus der erſten Auflöſung durch die erſte Kryſtalliſation vermiſche man die von der Säure abgegoſſene und durch ein Filter geſchiedene Flüſſigkeit mit der erhaltenen Auflöſung der zweyten Ausziehung des Benzoeharzes, verdunſte beide bis auf den achten Theil ihres Betrages, welches am beſten in einer Retorte oder Deſtillirblaſe veranſtaltet werden kann, weil man dadurch die verflüchtigte Flüſſigkeit, die einen Antheil Benzoeſäure enthält, aufheben und zu einer neuen Ausſcheidung der Säure aus dem Benzoeharze benutzen kann, gieſse die verdunſtete Flüſſigkeit in eine erwärmte porcellanene oder gläſerne Schale, ſtelle ſie zur Kryſtalliſation bey Seite, ſondere nach erfolgter Ausſcheidung die über der kryſtalliſirten Säure ſtehende Flüſſigkeit ab, und verfahre damit durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren ſo lange, als ſich noch

Säure ausſcheidet. Jetzt löſe man alle erhaltene Säure zur Reinigung von anhängenden Harz- oder Balſamtheilchen in 50 bis 60 Theilen deſtillirtem Waſſer durchs Sieden in einem ſilbernen, zinnernen oder gläſernen Gefäſse wieder auf, ſetze ſo viel, als ſie getrocknet betrug, friſch geglühete, gröblich gepülverte und von Staub und Aſche befreyete Kohlen hinzu, laſſe ſie eine Viertelſtunde damit kochen, filtrire nun etwas davon ab und laſſe es erkalten. Sondern ſich daraus reine, weiſse, glänzende langſpieſsige oder bandartige Kryſtalle ab, ſo kann die Reinigung der Säure als vollendet angeſehen werden; gegentheils ſetze man noch allmählig von ſolchem Kohlenpulver ſo lange hinzu, bis die ſich bey einer Probe ausſcheidende Säure die angeführte Beſchaffenheit hat. Iſt die Reinigung der Säure vollendet, ſo ſondere man durch ein dichtes Filter die Auflöſung vom Kohligen ab und laſſe ſie langſam erkalten. Man wird dadurch die ſchönſten, glänzendſten, weiſseſten Kryſtallen der Benzoeſäure erhalten und durch mehrmahliges Verdunſten und Kryſtalliſiren der von den Kryſtallen abgeſchiedenen Flüſſigkeit alle Benzoeſäure abſcheiden können. Um möglichſt alle Benzoeſäure zu gewinnen, ſo iſt es nöthig, das Kohlenpulver noch mit etwas ſiedendem Waſſer auszuwaſchen, alsdann aufs vorige Filter zu geben und das Filter mit der von der erſten Kryſtalliſation abgegoſſenen Flüſſigkeit zu verdunſten.

Das in der Blaſe oder dem Kolben zurückgebliebene Benzoeharz iſt beynahe noch völlig unverändert und kann nun auf mannigfaltige Weiſe zu Räucherwerken, Lacken und dergl. benutzt werden.

Die abdeſtillirten geiſtigen Flüſſigkeiten können auch fernerhin auf einen Gehalt von mit verflüchtigter Benzoeſäure benutzt werden, wenn ſie durchs Rectificiren in Alkohol dargeſtellt und aufs neue zur Ausziehung der Benzoeſäure angewendet werden. Beym Rectificiren ſelbſt kann man auf einen Benzoeſäuregehalt des phlegmatiſchen Rückſtandes ebenfalls Rückſicht nehmen.

Durch dieses Verfahren läßt sich eben so viel ganz reine Säure aus dem Benzoeharze darstellen, als wie durch das umständlichere von Süersen und das frühere von Bucholz angegebene, nämlich aus 16 Unzen Benzoeharz 2 Unzen und noch darüber Benzoesäure.

§. 235.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausscheidung der Benzoesäure auf die angeführte Art.

Durch das Auflösen des Benzoeharzes in Weingeist und Filtriren wird es von den beygemischten unreinen und schmutzigen Theilen abgesondert und dadurch das Verunreinigen der auszuscheidenden Benzoesäure durch sie vermieden oder doch sehr vermindert. Beym allmähligen innigen Vermischen der geistigen Auflösung des Benzoeharzes mit dem Wasser in dem angezeigten Verhältnisse wird der gröſste Theil des aufgelösten Harzes mit einem geringern Theile der Benzoesäure ausgeschieden und in der entstehenden geistig wässerigen Flüssigkeit sehr fein zertheilt, der kleinere Theil des Harzes mit dem gröſsten Theile der Benzoesäure aber bleibt in derselben aufgelöst. Wird nun dieses Gemisch erhitzt, so geht ein Theil des ausgeschieden gewesenen Harzes nebst der gefällten Benzoesäure wieder in aufgelösten Zustand über. So wie aber bey der Destillation der Weingeist überdestillirt, so sondert sich in gleichem Verhältnisse das noch aufgelöste Harz aus und sammelt sich nebst dem schon abgeschiedenen in gröſserer Masse am Boden des Destillirgefäſses; der gröſste Theil der Benzoesäure hingegen tritt an das zurückgebliebene heiſse Wasser bis auf einen Antheil, welcher wahrscheinlich durch die gröſsere Masse des Harzes angezogen, damit vereinigt niederfällt und daher eine neue gleiche Behandlung des Harzes mit Alkohol nöthig macht, wenn man ihn noch ganz abscheiden will. Er beträgt jedoch nur den achten, bisweilen gar nur den zehnten Theil und weniger der

ganzen durch die erste Behandlung zu erhaltenden Menge Benzoesäure. Die Absonderung des gröfsten Theils der Benzoesäure aus der im Destillirgefäfse über dem abgeschiedenen Harze befindlichen Flüssigkeit durchs Abkühlen beruht darauf, dafs das Wasser im Sieden 8 Mahl so viel Benzoesäure als kalt aufnehmen kann, folglich wenn es beym Sieden damit gesättigt war, beym Erkalten dieselbe bis auf den achten Theil fahren lassen mufs. Die völlige Absonderung des Weingeistes aus dem wässerig geistigen Gemische durch Destillation ist deshalb nöthig, damit der flüssige Rückstand nichts Harziges aufgelöst behalte, wodurch die durchs Abkühlen daraus geschieden werdende Säure zu sehr verunreinigt werden könnte. Die völlige Absonderung der balsamischen oder harzigen und färbenden Theilchen von der Benzoesäure, die oft ihre ganze Natur verändern, durch Kohle, beruht auf der Eigenschaft dieser, jene Stoffe theils chemisch zu zerstören, theils mechanisch anzuziehen und einzuhüllen. Die grofse Flüchtigkeit der Benzoesäure, die so grofs ist, dafs sie sich selbst mit dem Weingeist verflüchtiget, macht es nöthig und vortheilhaft, die Verdunstung möglichst in verschlossenen Gefäfsen vorzunehmen, und das Destillat auf Benzoesäuregehalt zu berücksichtigen.

Uebrigens hängt bey einem gleichen Behandeln die Ausbeute an Benzoesäure vorzüglich von dem Gehalte des Benzoeharzes an Benzoesäure selbst ab, der, wie mehrere Versuche zu beweisen scheinen, sehr verschieden seyn kann.

§. 236.

Beschreibung der Eigenschaften der Benzoesäure.

Die Benzoesäure krystallisirt in weifsen nadelförmigen, auch schmalen bandförmigen oder blätterigen Krystallen, die einen eigenthümlichen Glanz besitzen, etwas biegsam und luftbeständig sind. Sie besitzt einen scharfen, etwas bittern, nicht hervorstechenden sauren

Geschmack, erregt aber dabey ein sehr reizendes und prickelndes Brennen, besonders im Schlunde. Ihr Geruch rührt von anhängendem Oel oder vielmehr Balsam des Benzoe's her. Sie besitzt ein eigenthümliches Bestreben, sich mit öligen, Geruch bewirkenden Stoffen innig zu vereinigen und dadurch mehr ihre Eigenschaften zu verstecken. In einem silbernen Löffel erhitzt, schmilzt sie wie ein Fett und verflüchtiget sich alsdann in weissen, stark riechenden, sehr zum Husten reizenden Dämpfen. Der Destillation in verschlossenen Gefässen unterworfen, verflüchtiget sie sich grösstentheils unzersetzt; nur ein geringer Antheil erleidet eine Zersetzung, wird in Oel und Kohlenwasserstoff verwandelt und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand. Auf einem glühenden Körper entflammt sie sich fast wie flammender Salpeter (salpetersaures Ammonium). Zu ihrer Auflösung bedarf sie 200 Theile kaltes und 24½ Theil siedendes Wasser, und 100 Theile absoluter Alkohol nehmen davon bey der mittlern Temperatur 56 Theile und im siedenden Zustande beynahe so viel, als sie wiegen, auf. Aus der geistigen Auflösung sondert kaltes Wasser etwas aus. Auch der absolute Aether löst die Benzoesäure ziemlich leicht auf, indem 25 Theile dieser Flüssigkeit 1 Theil davon aufzulösen vermögend sind. Von der Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie nicht zerlegt; allein durchs Destilliren mit Schwefelsäure und schwarzem Manganoxyde wird sie in Essigsäure verwandelt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bildet sie eine Reihe eigenthümlicher Salze, die sich dadurch auszeichnen, dass sie die Säure durch jede andere Säure mit Ausnahme der Kohlenstoffsäure und Boraxsäure, und durchs Erhitzen mehr oder weniger zerlegt, in deutlich krystallisirendem Zustande fahren lassen.

§. 237.

Prüfung der Benzoesäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die möglichen Verunreinigungen und Verfälschungen der Benzoesäure dürften sich wohl auf folgende zurückbringen lassen: 1) Auf die Verunreinigung der Säure durch anhängenden harzigen oder balsamischen Stoff, wenn die Säure nicht sorgfältig auf die angezeigte Art gereinigt wurde; 2) auf die Verunreinigung durch anhängende Schwefelsäure, Salzsäure, schwefelsaures und salzsaures Kali oder Natron, wenn die nach der Göttling'schen oder Gren'schen Art ausgeschiedene Benzoesäure nicht davon durchs Auswaschen und wiederholtes Krystallisiren getrennt worden war; 3) auf die, wenn anstatt der aus dem Benzoeharze geschiedenen Benzoesäure (nach Fourcroy und Vauquelin's Entdeckung) aus dem Urin gewonnene vorräthig gehalten wird; und 4) auf die, wenn bey der Ausscheidung der Benzoesäure nach dem Göttling'schen oder Gren-schen Verfahren die sämmtliche Flüssigkeit, aus welcher keine Benzoesäure mehr heraus krystallisirt, zur Trockne verdunstet und mit der Benzoesäure vermengt aufbewahrt wird.

Die erste Verunreinigung der Benzoesäure, die durch anhängendes Harziges und Balsamisches, giebt schon die Farbe, die unregelmäfsige Krystallisation und die gröfsere Schwerauflöslichkeit in Wasser als die oben angegebene der reinen Benzoesäure deutlich zu erkennen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängende Salzsäure, Schwefelsäure und durch die Verbindungen derselben mit Kali und Natron, erkennt man folgender Maafsen: Man bilde eine Auflösung der Benzoesäure mit heifsem Wasser, theile sie in 2 Theile und setze zu dem einen etwas einer Auflösung von salzsaurem Baryt und zu dem andern etwas einer Auflösung von

salpetersaurem Silber: entsteht in jenem Falle ein weisser pulveriger Niederschlag oder starke Trübung, so ist Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz an der Benzoesäure anhängend befindlich, und findet es im letzten Falle Statt, und ist der Niederschlag flockig geronnener Milch ähnlich, so ist Salzsäure oder etwas eines der angeführten salzsauren Salze bey der Benzoesäure zugegen. Dass die Verunreinigung durch ein oder das andere Salz bloss aus Mangel an gehörigem Abwaschen und wiederholtem Krystallisiren herrühre, wird dadurch wahrscheinlich, wenn beym Erhitzen einer solchen unreinen Benzoesäure nur ein unbedeutender salziger Rückstand bleibt.

Die dritte Verunreinigung oder Verfälschung, die, wenn anstatt einer reinen Benzoesäure eine aus dem Harn geschiedene, nicht vollkommen gereinigte vorräthig gehalten wird, ergiebt sich deutlich aus dem nicht zu versteckenden Harngeruche, besonders beym schwachen Erhitzen.

Die vierte Verunreinigung, welche Statt findet, wenn der nach dem Verdunsten der Lauge, aus welcher die Benzoesäure geschieden, bleibende salzige Rückstand mit der reinen Benzoesäure gemengt wird, lässt sich, wie folgt, entdecken: Man erhitze einen Antheil einer der angeführten Verfälschung verdächtigen Säure in einem Schmelztiegel bis zum Glühen; bleibt dabey ein bedeutender salziger Rückstand von salzsaurem Kali oder schwefelsaurem Natron, so ist diese Verunreinigung dargethan, welches aber auch durch Sieden mit Alkohol in einem Gläschen, wobey nur die Benzoesäure aufgelöst wird, ausgemittelt werden kann.

C.

C.

Von den Säuren, in welchen der Wafferftoff das fäurende Princip ift.

a) Von der Hydrothionfäure.

(Schwefelwafferftoff. Schwefelwafferftoffgas. Schwefelwafferftofffäure. *Acidum hydrothionicum. Hydrogenium fulphuratum. Gas hydrogenium fulphuratum.*)

§. 238.

Vorzüglichfte Data aus der Gefchichte und Literatur.

Scheele, der Vielentdecker, entdeckte auch 1772 die gasförmige Hydrothionfäure, und nannte diefes Gas ftinkende Schwefelluft. Unter mehreren Arten, fie darzuftellen, kannte er auch fchon die durchs Auflöfen des Schwefelkalks, des Schwefelkali's und Schwefeleifens in Salzfäure und andern Säuren.

M. f. hierüber deffen chem. Abhandlung: von der Luft und dem Feuer. Upfala und Leipzig 1777. 8. §. 97.

Kirwan war es, der 1785 zuerft auf die Eigenfchaft, wodurch fich die Hydrothionfäure, die er Schwefelleberluft nannte, fo fehr als Säure auszeichnet: nämlich auf ihre grofse Verbindungsfähigkeit mit Waffer, Alkalien, den andern Salzbafen, und dergl. aufmerkfam machte.

M. f. h. deffen phyfifch chemifche Schriften, Th. III. S. 53., und v. Crell's chem. Annalen 1787. B. 1. S. 26. 116 u. f.

Hahnemann machte 1787 eine fchnelle Darftellungsart eines mit Schwefelwafferftoffgas gefchwängerten Waffers bekannt, welches im Schütteln des Waffers mit Schwefelkalk und gereinigtem Weinftein beftand, und welches er zur Entdeckung der Vergiftung der Wei-

ne mit Bley anwendete; weshalb auch dieses in der Folge verschieden veränderte und verbesserte *Aqua hydrothionica extemporanea* den Namen Hahnemann's Weinprobe erhielt.

M. s. hierüber Sande und Hahnemann Kennzeichen der Güte und Verfälschung der Arzneymittel. Dresden, 1787. S. 322; ferner Crell's chemische Annalen 1788. B. 1. S. 291 u. f., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 2. B. 1. St. S. 39 u. f.

Berthollet endlich brachte hauptsächlich 1796 durch seine Versuche über die Natur und Entstehungsart dieser Gasart, welche er nach den Grundsätzen der französischen Nomenclatur *Hydrogène sulfuré* (übersetzt: schwefelhaltiges Wasserstoffgas) nannte, völliges Licht über diesen Gegenstand.

M. s. hierüber dessen Abhandlung *sur l'hydrogène sulfuré*, in den *Annales de Chimie*, Tom. XXV. p. 235, übersetzt in Scherer's allgemeinem Journal der Chemie, B. 1. S. 367 u. s. f.

Ausser den angeführten Chemikern haben sich auch noch Bergmann, Sennebier, Fourcroy, Gengembre und Deimann, Paëts van Trooftwyk, Nieuwlandt und Bondt, und Hassenfratz Verdienste wegen Bearbeitung dieses Gegenstandes erworben.

M. s. hierüber Bergmann's *Opuscul.* Vol. I. p. 229; ferner Sennebier's analytische Untersuchung über die Natur der brennbaren Luft, S. 109—143; ferner Fourcroy's Abhandlung über die Bildung und Eigenschaften der Schwefelleberluft, in den *Mémoires de la société d. méd.* 1786, S. 50—66, und in v. Crell's chemischen Annalen 1793. B. II. S. 64—80; ferner *Gengembre mémoires de mathem. et Phys. présentés à l'academie des sciences à Paris etc.* Tom. X. (1785), und in Deimann's und der übrigen *mémoire sur la nature des sulfates*, im *Journal de Physique*, Tom. XI. (1792 May), übersetzt in v. Crell's Beyträgen zu den chemischen Annalen, B. VI. St. 2. S. 227—243.

Trommsdorff, auf die durch die Versuche Berthollet's und anderer Chemiker erhaltenen Aufklärungen über die Natur, Mischung und Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases sich stützend, stellte 1800 diesen Stoff in dem System der Chemie zu den Säuren, und belegte ihn mit dem Namen **Hydrothionsäure** (**Wasserstoffschwefelsäure**).

M. s. hierüber dessen Journal der Pharmacie, 7. B. 2. St. S. 61 u. f.

§. 239.

Beste Darstellungsart der Hydrothionsäure im gasförmigen und flüssigen Zustande.

Man gebe in das Entwickelungsgefäſs des oben §. 202. zur Entwickelung der Kohlenstoffsäure vorgeschriebenen Apparats 1 Theil gepülvertes Schwefeleisen (*Ferrum sulphuratum*), welches man zuvor zu diesem Zwecke durchs Schmelzen eines Gemenges gleicher Theile Schwefel und Eisenfeile in einem wohlbedeckten Schmelztiegel bey allmählig bis zum Rothglühen steigender Hitze und nachmahliges Schmelzen des vorher gepülverten Rückstandes mit der Hälfte Schwefel auf gleiche Weise dargestellt hat, und richte den Entwickelungsapparat wie dort angegeben worden ist, an. Hierauf gieſse man 3 Theile mit der dreyfachen Menge Wasser vorher verdünnter Schwefelsäure von 1,850 Eigenschwere hinzu, fange nun das sich entwickelnde Gas ganz auf die am angeführten Orte mitgetheilte Art in gläsernen Flaschen auf, und hebe sie mit dem Namen **gasförmige Hydrothionsäure** (Schwefelwasserstoffgas, *Acidum hydrothionicum gasiforme*, *Gas hydrogenium sulphuratum*) bezeichnet auf. Verlangt man die Hydrothionsäure im flüssigen Zustande, so fülle man die zum Auffangen bestimmten Flaschen mit kaltem destillirten Wasser an, und lasse in jede Flasche nur so viel Gas steigen, daſs die eine Hälfte mit diesem und die andere Hälfte mit Wasser gefüllt ist, verstöpsele sie hierauf

gut, schüttele sie fleissig um, lüfte von Zeit zu Zeit den Stöpsel, damit die eingesogene Luft die Stelle der eingesogenen Hydrothionsäure ersetzen könne, und lasse sie hierauf zur Beförderung der Einsaugung der letztern, die um so leichter und schneller erfolgt, je niedriger die Temperatur des Wassers und der umgebenden Luft ist, 12 bis 24 Stunden in kaltem Wasser bey öfterem Umschütteln liegen. Mit der dadurch entstandenen Flüssigkeit fülle man mehrere kleinere Fläschchen ganz an, verkorke und verpiche sie wohl, und hebe sie unter dem Namen flüssige Hydrothionsäure (schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, *Acidum hydrothionic. liquidum, Aqua hydrogenata sulphurata*) auf.

Ein zu manchen Zwecken und Gebrauche sehr dienliches hydrothionsaures Wasser oder flüssige Hydrothionsäure (*Acidum hydrothionicum extemporaneum*) läst sich auch folgender Maassen darstellen: Man vermenge frisch bereitetes Schwefelkalk und Weinsteinsäure von jedem 1 Drachme, gebe das Gemenge in eine 16 Unzen Wasser zu halten fähige Glasflasche, übergiesse es mit 16 Unzen destillirtem Wasser, schüttele das Gemenge wohl um, verstöpsele die Flasche fest, lasse das Ganze durch ruhiges Stehen abklären, und wende die überstehende klare Flüssigkeit entweder sogleich zum bestimmten Gebrauche an, oder bewahre sie in mehrere kleine Fläschchen vertheilt, wohl verpicht und mit dem angeführten Namen versehen, auf. Wird der auf diese Art erhaltenen Menge vom Unaufgelösten abgegossenen klaren Flüssigkeit 1 Drachme reine concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so erhält man die sogenannte Hahnemann'sche Weinprobe (*Liquor vini probatorius H.*), die vorzüglich und sicher zur Entdeckung eines Bleygehalts im Weine, der sich durch einen braunen oder schwarzen Niederschlag beym Vermischen zu erkennen giebt, angewendet wird.

§. 240.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung der Hydrothionſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

Wenn das Schwefeleiſen mit Waſſer in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt durch die in dieſer Verbindung verſtärkte Verwandtſchaft des Eiſens und Schwefels zum Sauerſtoff des Waſſers, eine kräftigere Zerlegung deſſelben, als wie das Eiſen und der Schwefel, in gewöhnlicher Temperatur mit demſelben in Berührung geſetzt, für ſich bewirken können. Das Eiſen, und ein Theil des Schwefels entziehn demſelben Sauerſtoff, und gehn in Eiſenoxyd und Schwefelſäure über, die beide ſchwefelſaures Eiſen bilden, der Waſſerſtoff wird frey, und löſt beym Entweichen in Gasform einen Antheil unveränderten Schwefel auf, wodurch geſchwefeltes Waſſerſtoffgas entſteht. Alles dieſes erfolgt jedoch immer noch ſehr langſam; wird aber Salzſäure oder Schwefelſäure zum Waſſer geſetzt, ſo geht, aus bis jetzt noch nicht hinreichend erforſchten Urſachen, jene Zerlegung des Waſſers und Bildung des geſchwefelten Waſſerſtoffs nicht zu vergleichen ſchneller von Statten. Was aber jene Urſachen betrifft, durch welche beym Zuſatz einer der angeführten Säuren ſo ſchnell durch Schwefeleiſen die Zerlegung des Waſſers bewirkt, und dadurch das ſchwefelhaltige Waſſerſtoffgas gebildet wird; ſo ſind dieſe eben ſo wenig beſtimmt nachgewieſen, als die der ſchnellen Zerlegung des Waſſers durch Eiſen unter gleichen Umſtänden (m. ſ. h. §. 18.). Nur ſo viel läſst ſich mit Wahrſcheinlichkeit annehmen, daſs der Erfolg hier wie dort auf ähnlichen Urſachen beruhe, und daſs die durch den Zuſatz von Säure beſtimmte ſchnellere Zerlegung des Waſſers und häufigere Entwickelung des Waſſerſtoffgaſes auch die Auflöſung einer gröſsern Menge Schwefel des Schwefeleiſens, als dieſes der Fall bey der Zerlegung des Waſſers ohne Säurezuſatz durch Schwefeleiſen iſt, bewirken müſſe. Die Auffangung des entwickelten

hydrothionſauren Gaſes erfolgt nach denſelben Urſachen, die ſchon oben theils §. 3. theils §. 203. angeführt worden ſind. Die Darſtellung der flüſſigen Hydrothionſäure iſt der Erfolg einer einfachen Auflöſung oder Einſaugung der gasförmigen durch kaltes reines Waſſer.

Bey der Bildung des *Acid. hydrothionic. extemporan.* iſt der Vorgang folgender: So wie das Schwefelkalk mit dem Waſſer in Berührung kommt, ſo zerlegt ein Theil deſſen Schwefels einen Antheil Waſſer, dadurch, daſs es deſſen Sauerſtoff anzieht und damit ſchwefelige Säure und Schwefelſäure bildet, die ſich mit einem Theile Kalk vereinigt; der Waſſerſtoff des zerlegten Waſſers wird frey, tritt gleichzeitig mit einem andern Antheile Schwefel in Verbindung und bildet damit Schwefelwaſſerſtoff oder Hydrothionſäure, die ſich mit dem andern Antheile Kalk vereinigt. In gleichem Momente tritt die aufgelöſte Weinſteinſäure an das Kalk des hydrothionſauren Kalks, bildet damit ſchwerauflösliches weinſteinſaures Kalk, die Hydrothionſäure wird frey, und tritt an das übrige Waſſer, womit das Gemenge aus Weinſteinſäure und Schwefelkalk geſchüttelt wurde. Durch Ruhe ſondert ſich der gröſste Theil des entſtandenen weinſteinſauren Kalks am Boden aus. Wie nun aber die Gegenwart des Kalks die Verwandtſchaft des Schwefels zum Sauerſtoff des Waſſers ſo verſtärke, daſs er in dieſem Zuſtande daſſelbe bey weitem ſchneller zerlege und deſſen Waſſerſtoff frey mache, als im natürlichen, iſt bis jetzt noch nicht völlig erklärt worden. Einige meinen, die Urſach davon liege in der groſsen Zertheilung des Schwefels; wahrſcheinlicher ſcheint es jedoch zu ſeyn, daſs das Kalk beym Schmelzen mit Schwefel desoxydirt werde und in dieſem Zuſtande gleich dem Kalimetalle ſo viel Verwandtſchaft zum Sauerſtoff beſitze, daſs es ſolchen dem Waſſer entziehn könne; wäre dieſes, ſo müſste folglich die Zerlegung des Waſſers mehr der Baſis des Kalks als des Schwefels zugeſchrieben werden. Das genaue Verwahren der

flüſſigen Hydrothionſäure iſt deshalb nöthig, damit ſolche theils nicht gasförmig entweichen könne, theils nicht durch zutretenden Sauerſtoff der Luft zerlegt und in Waſſer und Schwefelſäure oder ſchwefelige Säure verwandelt werde. Der Zuſatz von Salzſäure bey der Bildung der Hahnemann'ſchen Weinprobe aus flüſſiger Hydrothionſäure geſchieht deshalb, damit, wenn ſolche zu einem Weine, der etwas Eiſen enthält, geſetzt wird, ſie nicht bey der Abweſenheit von Bley auch einen dunkeln Niederſchlag bewirke, welches, wenn keine freye Salzſäure zugegen, der Fall iſt.

§. 241.

Beſchreibung der Eigenſchaften der Hydrothionſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

Die gasförmige und flüſſige Hydrothionſäure zeichnet ſich durch einen heftigen nach faulen Eyern ſtinkenden Geruch und eigenen ſchwefeligen Geſchmack aus. Die gasförmige taugt weder zum Athmen, noch zum Unterhalten des Brennens; vielmehr iſt ſie ſelbſt beym Zutritt der atmoſphäriſchen Luft oder des Sauerſtoffgaſes entzündlich und brennt mit blauer Schwefelflamme, dabey in ſchwefelige Säure und Waſſer übergehend. Die gasförmige Hydrothionſäure wird durch rauchende Salpeterſäure entzündet; aus der flüſſigen aber beym Hinzutröpfeln der letztern Schwefel ausgeſchieden. Die gasförmige Hydrothionſäure wird an der Luft nicht leicht, ſondern langſam zerlegt, aber im flüſſigen Zuſtande oder in Verbindung mit Alkalien wird ſie durch den Einfluſs des Sauerſtoffs ſchneller zerlegt, und geht in Waſſer und ſchwefelige Säure oder Schwefelſäure über, auch ſondert ſich Schwefel als feines Pulver in der flüſſigen Hydrothionſäure ab. Die gasförmige Hydrothionſäure wird vom kalten Waſſer leicht aufgenommen und in den Zuſtand der flüſſigen verſetzt, aber auch durchs Erhitzen wieder gasförmig ausgeſchieden. Die

Hydrothionſäure iſt die Baſis der natürlichen Schwefelbäder. Sie röthet das Lackmuspapier, ſchlägt den Schwefel aus den Alkalien nieder und verhält ſich übrigens wie eine Säure. Für ſich oder mit Alkalien vereinigt iſt ſie das kräftigſte Reagens auf metalliſche Stoffe im aufgelöſten Zuſtande und fällt ſie verſchieden gefärbt daraus. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet ſie ſich in einer Reihe von Verbindungen zu den hydrothionſauren Salzen, die ſich vorzüglich dadurch auszeichnen, daſs ſie mit andern Säuren, mit Ausnahme der Salpeterſäure und oxydirten Salzſäure, in Berührung geſetzt, die Hydrothionſäure gasförmig wieder fahren laſſen.

Die Beſtandtheile der Hydrothionſäure ſind Schwefel- und Waſſerſtoff; einen Sauerſtoffgehalt hat man in ſolcher noch nicht darthun können.

§. 242.

Prüfung der gasförmigen und flüſſigen Hydrothionſäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen der Hydrothionſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande könnten folgende ſeyn: 1) Die durch Kohlenſtoffſäure, wenn kohlenſtoffſäurehaltige Schwefelalkalien zur Ausſcheidung der Hydrothionſäure angewendet wurden; 2) die durch Waſſerſtoffgas, wenn mit Schwefel nicht vollkommen geſättigtes Schwefeleiſen angewendet wurde; 3) die durch zu vieles Waſſer, wenn das Waſſer bey der Darſtellung der flüſſigen Hydrothionſäure entweder nicht vollkommen geſättigt oder durch den Einfluſs des Sauerſtoffs der atmoſphäriſchen Luft ſchon ein Antheil wieder zerſetzt worden war.

Die erſte Verunreinigung, die durch Kohlenſtoffſäure, wird ſich folgender Maaſsen darthun laſſen: Man ſchüttele die zu prüfende gasförmige oder flüſſige Hydrothionſäure mit dem achten Theile, ſo viel als ſie beträgt,

Kalkwaſſer; entſteht in dem einen oder dem andern Falle eine ſtarke Trübung, ſo kann man die Gegenwart der Kohlenſtoffſäure ſicher annehmen.

Die zweyte, die durch Waſſerſtoffgas, die nur bey der gasförmigen Statt finden kann, entdeckt man, wenn man die zu prüfende Hydrothionſäure mit dem 8ten Theile Aetzkali einige Minuten lang ſchüttelt; erfolgt dadurch keine völlige Einſaugung und iſt der Rückſtand von Luft brennbar, ohne ſchwefelig zu riechen, ſo iſt die Gegenwart von überſchüſſigem Waſſerſtoffgaſe bewieſen.

Die dritte Verunreinigung, die durch zu viel Waſſer u. ſ. f., giebt der ſchwache Geruch und Geſchmack der Säure genugſam zu erkennen.

b) Von der Salzſäure.

(Kochſalzſäure. Salzige Meerſalzſäure. Hydrochlorinſäure. Chlorinwaſſerſtoffſäure. *Acidum muriaticum. Acidum ſalis culinaris. Acidum muriatoſum. Acidum ſalis marini. Acidum hydrochlorinicum.*)

§. 243.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Baſilius Valentinus ſcheint der Erſte geweſen zu ſeyn, der die Salzſäure aus dem Kochſalze und zwar durch Eiſenvitriol ausgeſchieden hat. Er machte dieſe Entdeckung und das Verfahren ſie darzuſtellen, im 15ten Jahrhundert bekannt und nannte ſie freſſendes Waſſer. Ein Verfahren, das noch zum Theil bis jetzt von den Laboranten zur Ausſcheidung der unreinen eiſenhaltigen Salzſäure aus dem Kochſalze angewendet wird.

M. ſ. hierüber deſſen chemiſche Schriften, S. 396.

Glauber entdeckte 1652, die Salzſäure in einem reinern und concentrirtern Zuſtande durch Schwefel-

säure aus dem Kochsalze darzustellen, und gab dadurch Gelegenheit zu einer genauern Kenntniss derselben. Nach Glauber wurde auch die rauchende Salzsäure lange Glauber's rauchender-Salzgeist (*Spiritus salis fumans Glauberi*) genannt.

M. s. hierüber d. *furni novi philosophor.* Frankfurth am Mayn, 1652. 8. V. Theil. Appendix, S. 6.

Burghardt schrieb 1747 nach Glauber's Urvorschrift zur Zerlegung des Kochsalzes und zur Ausscheidung der Salzsäure daraus vor, eben so viel mit der Hälfte Wasser verdünnte Schwefelsäure als das zu zerlegende Kochsalz betrage, anzuwenden und zu destilliren.

M. s. hierüber dessen Destillirkunst. Breslau 1747. S. 250.

Priestley stellte zuerst 1774 die Salzsäure im gasförmigen Zustande dar, lehrte viele ihrer Eigenschaften kennen, und gab dadurch Veranlassung zur Vermehrung unserer Kenntniss über dieselbe durch andere Chemiker.

M. s. hierüber d. *Experiments and Observations on different kinds of air.* 8. London. Vol. 1. S. 229.

1784 machte Mayer in Stettin ein Verfahren bekannt, die Salzsäure völlig rein und geruchlos, besonders zur Bereitung des Selterwassers darzustellen. Es bestand in einem so lange wiederholten Abziehn 1 Theils Wasser über 3 Theile concentrirter übrigens reiner Salzsäure, bis die rückständige Säure selbst beym Neutralisiren nicht mehr rieche.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1784. 2ter Bd. S. 125.

Das von Glauber und Burghardt zur Ausscheidung der Salzsäure gewählte Verhältniss der Materialien wurde späterhin von den Chemikern auf eine sehr mannigfaltige Art abgeändert. Unter diesen verschiedenen Verhältnissen scheint das, welches Göttling 1789 ausmittelte, das bessere gewesen zu seyn, welchem zu

Folge 6 Theile Kochſalz, 4 Theile Schwefelſäure und 4 Theile Waſſer mit einander deſtillirt werden ſollten.

M. ſ. hierüber deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. f. 1 Theil. S. 107.

Auch die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* ſcheinen dieſen Vorzug der Göttling'ſchen Vorſchrift zur Bereitung der Salzſäure anerkannt zu haben, da ſie dieſelbe bey der Ausarbeitung der *Pharmacopoea* 1799 wählten, und ſie bloſs dadurch verbeſſerten, daſs ſie die Hälfte des zur Verdünnung der Schwefelſäure vorgeſchriebenen Waſſers in der Vorlage vorzuſchlagen vorſchrieben, welches die Verdichtung der ſalzſauren Dämpfe, durch welche die Arbeit ſo ſchwierig gemacht wurde, ſehr erleichterte.

M. ſ. d. *Pharmacopoea boruſſica* 1799. S. 74.

1803 führte Schrader ein beſſeres Verfahren, die Salzſäure geruchlos darzuſtellen, an, welches darin beſtand, daſs man 1 Theil deſtillirtes Waſſer zu 3 Theilen Salzſäure von 1,130 Eigenſchwere miſchen, ſolches wieder davon abdeſtilliren, und ſo lange mit der Deſtillation fortfahren ſollte, bis das übergehende geruchlos erſchiene, worauf das alsdann deſtillirende und der Rückſtand geruchloſe Salzſäure wäre.

M. ſ. hierüber das Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1803. S. 231.

Bucholz verbeſſerte 1805 die Bereitungsart der Salzſäure noch mehr, ſo daſs nach deſſen Vorſchrift mit mehr Sicherheit, gröſserer Zeiterſparniſs, Vortheil und Bequemlichkeit als vorher, ſolche aus dem Kochſalze im concentrirten Zuſtande dargeſtellt werden kann. Sie iſt im folgenden Paragraph ausführlich angeführt worden.

M. ſ. hierüber d. Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1806. S. 33.

Bucholz, der jenes Verfahren Schrader's, die Salzsäure geruchlos darzustellen, 1809 prüfte, fand es praktisch und vortheilhafter als das frühere von Hagen empfohlne mit Anwendung von Kohlenpulver, und von Creutz in Mietau 1806 wieder ins Andenken gebrachte.

M. s. hierüber d. Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, J. 1810. S. 67 u. f.

1815 machte Gehlen eine Vorschrift zur Bereitung der Salzsäure bekannt, die außer andern Vortheilen guter Vorschriften zur Bereitung dieser Säure noch den erreichen soll, eine Parthie Salzsäure zugleich im reinsten und ungefärbten Zustande zu gewinnen. Dieses Verfahren besteht kürzlich im Folgenden: Das Kochsalz und die mit dem dritten Theile Wasser verdünnte Schwefelsäure sollen in dem von Bucholz angegebenen Verhältnisse in einer Retorte gemengt, an deren Hals ein geräumiger tubulirter Ballon wohlangeküttet und durch Hülfe einer zweyschenkeligen Röhre luftdicht mit zwey Woulf'schen Flaschen, die zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt sind, in Verbindung gesetzt, sodann bey allmählig steigender Hitze alles so lange im Sandbade oder im Reverberirfeuer eines Westrumb'schen Ofens auf einem irdenen Teller mit Sand gestellt, erhitzt werden, als noch etwas Flüssiges destillirt; wo dann die beiden Woulf'schen Flaschen eine völlig ungefärbte und geruchlose Salzsäure enthalten sollen.

M. s. hierüber Gehlen's Repertorium für die Pharmacie, 1. Band, 1. Heft, S. 122.

1811 war H. Davy bemüht, die Zusammengesetztheit der Salzsäure aus Chlorin (oxydirte Salzsäure) und Wasserstoff durch analytische Versuche und analoge Schlüsse zu beweisen.

M. s. hierüber Schweigger's Journal, Band 5. S. 79 u. ff.

§. 244.

Beste Darstellungsart der reinen und reinsten Salzsäure aus dem Kochsalze.

Die reine concentrirte Salzsäure (*Acidum muriaticum purum*) aus dem Kochsalze (salzsaures Natron) auszuscheiden, wird gewiss folgender Maasseen am leichtesten veranstaltet:

In einen gläsernen Kolben, der von dem ganzen darin zu behandelnden Gemische nur bis auf $\frac{5}{6}$ Theile seines räumlichen Inhalts gefüllt wird, gebe man 10 Theile (10 Pfund) weisses trocknes Kochsalz, übergiesse dieses mit einer wieder erkalteten Mischung aus 8 Theilen (8 Pfund) nordhäuser oder englischer Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere und 3 Theilen (3 Pfund) Wasser, lege, nachdem man einen wohl passenden Helm mit einem so langen, oder durch eine eingeküttete Glasröhre so weit verlängerten Schnabel, dass solcher bis zum Boden des vorzulegenden Gefässes reicht, luftdicht angeküttet hat, ein geräumiges, das ganze Destillat zu fassen fähiges Gefäss vor, bringe den Schnabel des Helms unter das vorgeschlagene, 5 Theile (5 Pfund) betragende destillirte Wasser, und schliesse die Fugen durch ein gut anliegendes Lutum, zwischen welches man jedoch zur Entweichung der ausgedehnt werdenden atmosphärischen Luft eine dünne Glasröhre einkütten kann. Jetzt gebe man ganz mässiges Feuer, damit das Destillirgefäss allmählig erwärme; ist dieses vollkommen erfolgt, so wird die Entwickelung der Salzsäure in Gasgestalt sich durch das Blasenbilden am Boden der Vorlage zu erkennen geben. Die Entwickelung des salzsauren Gases oder Dunstes wird nach Maassgabe der angewendeten Menge Materialien 3 bis 4 und mehrere auch weniger Stunden bey sehr mässigem Feuer ununterbrochen fortgehn. Anfangs erreichen die sich dadurch bildenden Blasen kaum die Höhe einer Linie vom Ende des Schnabels, weil sie sogleich von dem umgebenden

kalten Waſſer verdichtet und in flüſſige Salzſäure verwandelt werden. In dem Verhältniſſe aber, in welchem das vorgeſchlagene Waſſer an Sättigung zunimmt, erreichen die angeführten Blaſen eine immer gröſsere Höhe, bis ſie endlich gar auf der Oberfläche zerplatzen. Geſchieht dieſes, ſo iſt es ein Zeichen der Sättigung des Waſſers mit ſalzſaurem Dunſte; es wird jetzt ſtark dampfen und noch faſt waſſerhell ſeyn. Bey dieſem Zeitpunkte iſt es nöthig, das Feuer allmählig etwas zu verſtärken, denn nun geht die dunſtförmige Salzſäure etwas langſamer, ſpäterhin bey verſtärktem Feuer aber wieder etwas ſtärker in Begleitung von flüſſiger über, welches alles binnen 6 bis 8 Stunden bey Anwendung eines ſchicklichen Feuergrades bequem überdeſtillirt werden kann. Wenn die Salzmaſſe in dem Kolben anfängt feſt zu werden, ſo leere man die Vorlage aus, und lege ſie auf gleiche Weiſe mit $\frac{1}{2}$ Theile ($\frac{1}{2}$ Pfund) deſtillirtem Waſſer wieder vor, und unterhalte das Feuer allmählig es verſtärkend, ſo lange noch etwas in flüſſiger oder dunſtförmiger Geſtalt übergeht, und bis der Rückſtand vollkommen trocken iſt. Gleich nach Beendigung der Deſtillation, ehe noch die Gefäſse erkalten, hat man darauf zu ſehen, daſs der Schnabel des Helms über die Oberfläche der in der Vorlage befindlichen Flüſſigkeit gezogen oder letztere abgenommen werde; damit nicht im Unterlaſſungsfalle die Flüſſigkeit der Vorlage, durch den Druck der atmoſphäriſchen Luft in den erkalteten luftleeren Helm und Vorlage zurückgetrieben werde, und dadurch den Zweck der Arbeit wenigſtens zum Theil vereitele. Aus gleichem Grunde darf auch im Anfange der Deſtillation, wo das ſalzſaure Gas häufiger übergeht, die Arbeit nicht unterbrochen werden und die Gefäſse erkalten, ohne dabey jene Vorſicht anzuwenden. Auf die beſchriebene Art geht dieſe Arbeit ſo leicht und gut von Statten, beſonders wenn man für hinreichende Abkühlung der Vorlage möglichſt dadurch Sorge trägt, daſs man ſie zur Winterszeit mit Schnee

oder Eis und im Sommer mit oft erneuerten naſſen Tüchern umhüllt, daſs der Kolben vor Beendigung der Arbeit nicht nur nie zu Grunde geht, ſondern auch die ſich aus dem Deſtillat der Vorlage entwickelnden Dünſte, ſich durch eine leichte Verküttung mit Mehlkleiſter und etwas Gyps, die bisweilen nicht einmahl nöthig iſt, zurückhalten laſſen, und eine $12\frac{1}{2}$ bis 13 Theile ($12\frac{1}{2}$ bis 13 Pfund) betragende, concentrirte, 1,140 bis 1,150 Eigengewicht habende, dampfende, von Eiſen und Schwefelſäure reine Salzſäure erhalten wird. Nur die letzte, 1 bis 2 Theile betragende Säure wird bisweilen einen Hinterhalt von Schwefelſäure enthalten, und kann alsdann zu einer Arbeit benutzt werden, bey welcher dieſe Beymiſchung nicht nachtheilig wird. In Fällen, wo man eine ſchwächere Säure, als die durch das angeführte Verfahren erhalten wird, anwenden muſs, kann man ſie durch Verdünnen mit Waſſer, wie ſich das von ſelbſt verſteht, darſtellen. Die Aufküttung des Helmes geſchieht durch Hülfe eines ſteifen Kütts aus Mehlkleiſter, Mehl und gebranntem Gyps, der zwiſchen die Fugen geſtrichen wird. Die erhaltene Salzſäure muſs in gläſernen Flaſchen mit eingeſchmirgeltem Glasſtöpſel verſehen aufbewahrt werden.

Der Rückſtand von der Deſtillation der Salzſäure, welcher Glauberſalz enthält, kann zur Darſtellung deſſelben im reinen Zuſtande durch Kryſtalliſation aufgehoben und benutzt werden. Bisweilen wird zu irgend einer chemiſchen Arbeit, z. B. zur Bereitung des künſtlichen Selterwaſſers, eine geruchfreye Salzſäure erfordert, welche Beſchaffenheit die auf die angeführte Art gewonnene nicht hat; vielmehr riecht dieſe eigenthümlich brenzlich, auch ſafranartig. Um ſich nun eine ſolche zu bereiten, ſo verfährt man, wie folgt:

In eine ſaubere Retorte gebe man 3 Theile der auf oben angeführte Art erhaltenen Salzſäure und 1 Theil deſtillirtes Waſſer, ſetze das Gemiſch, nachdem man eine ſaubere Vorlage vorgelegt hat, in Deſtillation, und

fahre damit so lange fort, bis das Destillirende nicht nur geruchlos übergeht, sondern auch beym Neutralisiren mit Kali nur einen rein sauren Geruch verbreitet. Jetzt lege man eine neue Vorlage vor und lasse das Ganze allmählig erkalten. Das noch Uebergehende und der Rückstand in der Retorte ist als reine geruchfreye Salzsäure anzusehen, und mit reinste Salzsäure (*Acidum muriaticum purissimum*) bezeichnet in gläsernen mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Flaschen aufzubewahren.

Das hierbey zuerst Uebergehende kann ebenfalls noch, jedoch zu andern Zwecken, benutzt werden.

Bey dieser Darstellung der reinsten Salzsäure ist es vortheilhafter, sich einer Salzsäure zu bedienen, die man durch Destillation eines Gemisches von 10 Theilen gereinigtem Kochsalz, 8 Theilen weisser von flüchtiger Säure befreyeter Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser aus einer sehr geräumigen Tubulatretorte oder noch besser tubulirtem Helmkolben, mit Vermeidung eines jeden Lutums, in eine saubere Vorlage, in welcher sich 9 Theile des reinsten destillirten Wassers befinden, und die vor hineinfallendem Staube, Papier und Lutum, das auch hierbey vermieden werden muss, gesichert ist, bereitet hat.

Bey Anwendung dieser verdünnten reinen Salzsäure muss bey der angeführten Rectification der fernere Zusatz von Wasser unterlassen, übrigens aber wie angeführt, verfahren werden.

§. 245.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der reinen und reinsten Salzsäure aus dem Kochsalze nach vorstehender Vorschrift.

Wenn salzsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so tritt die Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Natron (Glaubersalz) zusammen, die Salzsäure wird dadurch entbunden und entwickelt

sich

ſich gasförmig. Dieſer Erfolg iſt nun um ſo vollſtändiger, je richtiger das Verhältniſs der Schwefelſäure zum ſalzſauren Natron gewählt wurde, und je mehr die Wärme die Entweichung der frey werdenden Säure begünſtigte. Die Abſcheidung der Salzſäure aus dem ſalzſauren Natron iſt alſo der zuſammengeſetzten Wirkung der groſsen Verwandtſchaft der Schwefelſäure zum Natron des ſalzſauren Natrons, und dem Beſtreben der frey werdenden Salzſäure, ſich auszudehnen und gasförmig zu entweichen, zuzuſchreiben. Wird das entwickelte ſalzſaure Gas in kaltes Waſſer geleitet, ſo verliert es durch das groſse Beſtreben des Waſſers, ſich mit einem Antheile Salzſäure zu vereinigen, ſchnell ſeine Gasform, und wird damit in flüſſige Salzſäure verwandelt, die nach Verſchiedenheit der Menge der verdichteten Salzſäure mehr oder weniger ſauer und dampfend erſcheinen muſs, und dies auch in einem um ſo höheren Grade, je kälter das Waſſer, in welches die gasförmige Säure geleitet wurde, war. Wird die zur Ausſcheidung der Säure aus dem ſalzſauren Natron angewendete Schwefelſäure, wie bei der vorhergehenden Vorſchrift, mit etwas Waſſer verdünnt, ſo iſt der Erfolg etwas anders: in dieſem Falle wird einer Seits die Wirkung der Schwefelſäure auf das ſalzſaure Natron etwas geſchwächt, ſo daſs die Entwickelung der gasförmigen Säure langſam und erſt bey Unterſtützung von Wärme von Statten geht, wodurch man die Arbeit ſelbſt mehr in ſeine Gewalt bekommt, anderer Seits aber wird auch durch die Vermehrung der Berührungspunkte zwiſchen Schwefelſäure und dem Kochſalze, die Ausſcheidung der Salzſäure bey einer gleichen Menge Schwefelſäure gleichförmiger und vollſtändiger, als ohne Zuſatz von Waſſer, durch welches auch das ohne dieſes leichter mögliche Auffteigen der Maſſe und das zu groſse, in verſchiedener Rückſicht hierbey nachtheilige Erhitzen des vorgeſchlagenen Waſſers vermieden wird.

Der weitere Vorgang bey der Deſtillation des mit Waſſer verdünnten Gemenges iſt übrigens folgender. Nach dem Ausgieſsen der verdünnten Schwefelſäure auf das Kochſalz, ſättigt ſich zuerſt das zur Vermiſchung angewendete Waſſer mit der durch die Schwefelſäure und Beyhülfe der Wärme ſich entwickelnden gasförmigen Salzſäure. Iſt dieſes in dem Grade erfolgt, daſs ſolches, wenigſtens bey etwas vermehrter Wärme, keine Salzſäure mehr aufzunehmen vermag; ſo entweicht nun eine Zeitlang die Salzſäure gasförmig, ſo lange als noch welche aus dem Kochſalze ausgeſchieden wird. Wird das Feuer verſtärkt, ſo läſst das mit Salzſäure geſättigte Flüſſige des Deſtillirgefäſses auch noch einen Antheil gasförmig fahren, ſo lange bis es nur ſo viel noch davon enthält, als es bey der Temperatur, bey welcher es ſich zu verflüchtigen anfängt, aufgelöſt halten kann. Das übergehende ſalzſaure Gas wird, wie ſchon angeführt, von dem kalten Waſſer ſchnell verdichtet und dabey eine groſse Menge Wärme frey, welche das Gemiſch bis zum ſtarken Verdampfen und Verflüchtigung eines Theils Salzſäure erhitzen kann, wenn man dieſem Erfolge nicht durch gehöriges Abkühlen entgegen wirkt. So wie die Entwickelung der gasförmigen Salzſäure bey *allmählig* verſtärktem Feuer aufhört oder ſchwächer wird, ſo erfolgt die Deſtillation der flüſſigen Salzſäure immer ſtärker, wovon die letzten Antheile von der groſsen rückſtändigen Salzmaſſe des entſtandenen ſchwefelſauren Natrons immer ſtärker angezogen werden, weshalb zur völligen Abſcheidung derſelben das Feuer in gleichem Grade zu verſtärken iſt, und welche gleichförmig ſteigende Verſtärkung des Feuers gegen das Ende der Deſtillation auch deshalb um ſo nothwendiger wird, weil ſonſt die rückſtändige noch nicht völlig harte Salzmaſſe beym Abkühlen leicht erſtarrt und die Deſtillirgefäſse noch vor Beendigung der Deſtillation zerſprengt.

Der Rückſtand im Kolben enthält bey einem gehörig regierten Feuer, wenig oder gar keine freye Salzſäure.

Wenn etwas Schwefelſäure überſchüſſig bey der zu deſtillirenden Miſchung iſt, welches aber bey dem angeführten Verhältniſſe nicht Statt findet, ſo wird ſolche auch bey dem zuletzt bis zum Glühen verſtärkten Feuer übergehen; weshalb gegen das Ende der Deſtillation auch in dieſem Falle, um eine vielleicht eintretende Verunreinigung der ſchon erhaltenen Säure zu vermeiden, die Vorlage, wie oben angegeben worden, gewechſelt werden muſs.

Bey der Deſtillation der reinen Salzſäure, die man zur Darſtellung der geruchloſen beſtimmt hat, iſt deshalb alles Lutum und dergl. zu vermeiden, weil dadurch die Salzſäure leicht mehr oder weniger eine Veränderung erleidet, mit welcher die Mittheilung eines Geruchs derſelben verknüpft iſt.

Die Abſcheidung des der Salzſäure den Geruch mittheilenden Princips durch das angezeigte Verfahren ſcheint auf der gröſseren Flüchtigkeit deſſelben, die durchs Verdünnen der Salzſäure mit Waſſer vermehrt wird, zu beruhen.

§. 246.

Beſchreibung der Eigenſchaften der Salzſäure.

Die reine Salzſäure, welche aus dem Kochſalze durch reine Schwefelſäure ohne Waſſerzuſatz geſchieden wird, hat eine gas - oder luftförmige Beſchaffenheit, und iſt in dieſem Zuſtande ſchwerer als die atmoſphäriſche Luft. Sie beſitzt einen eigenthümlichen ſafranartigen Geruch und einen ſcharfen ſauren Geſchmack, wirkt ſehr ätzend auf die Haut und auf die thieriſche Faſer, taugt nicht zum Athmen, ſondern wirkt erſtickend, iſt nicht brennbar, und dient auch nicht zur Unterhaltung des Brennens brennender Körper. Durch Licht und Wärme erleidet ſie keine weſentliche Veränderung. Durch Entziehung ihres Waſſerſtoffs wird das mit dieſem verbundene Chlorin frey, oder nach der alten Lehre verei-

nigt fie fich mit dem Sauerftoff unter gewiffen Umftänden zur oxydirten Salzfäure. In Berührung mit der atmofphärifchen Luft verdichtet fie fich zu weifsen Dämpfen, dadurch, dafs fie das in letzterer aufgelöfte Waffer anzieht. Sie wird durch Elektricität nicht verändert, aufser dafs ihr Waffergehalt durch Zerlegung vermindert wird. Mit Ammoniumgas vermifcht bildet fie dichte weifse Dämpfe, die fich zu falzfaurem Ammonium niederfchlagen. Vom Waffer wird fie fehr fchnell und begierig eingefogen und bildet damit die flüffige Salzfäure. Sie foll fich zu gleichen Theilen mit dem Waffer dem Gewichte nach verbinden können, und die dadurch bei 49° Fahrenheit und 29,6'' Barometerftand entftandene Säure eine Eigenfchwere von 1,500 haben. Bei der Siedhitze des Waffers ift die Abforption der gasförmigen Salzfäure nur gering, da hingegen Eis diefes Gas fchnell abforbirt und damit zur flüffigen Salzfäure zerfliefst.

Die flüffige Salzfäure ift im reinen Zuftande vollkommen durchfichtig und farbenlos, aber auf die gewöhnliche oben angeführte Art gewonnen ift fie im concentrirten Zuftande fchwach bräunlich gelb oder bräunlich gefärbt, wahrfcheinlich durch aufgelöfte brennliche Stoffe oder durch verfchiedene quantitative Verbindung mit Wafferftoff. Im concentrirten Zuftande ftöfst fie weifse fichtbare Nebel oder Dämpfe aus. Mehrere kohlenwafferftoffhaltige Körper, als Kork, Papier, Holz, werden durch die gasförmige und flüffige concentrirte Salzfäure in einen mehr oder weniger verkohlten Zuftand gefetzt, und die Säure dadurch dunkel gefärbt und ftärker riechend. Auf die einfachen oxydationsfähigen Stoffe, als Phosphor, Schwefel und Metalle, wirkt fie im flüffiigen und gasförmigen Zuftande gleich wenig oder gar nicht; nur auf diejenigen Metalle, die das Waffer zerlegen, wirkt fie in Verbindung mit Waffer und löft fie auf, nachdem fie durch den Sauerftoff des Waffers oxydirt worden find. Durchs Kochen läfst fich das falzfaure Gas aus der flüffigen concentrirten Salz-

säure zum Theil wieder ausscheiden. In künstlicher Kälte erstarrt die flüssige Salzsäure zu einer butterartigen Masse, ohne zerlegt zu werden. Die Salzsäure verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu einer Reihe von Salzen (den salzsauren Salzen), die sich vorzüglich dadurch auszeichnen, dass sich aus ihnen durch Schwefelsäure die Säure gasförmig scheiden läst, und dass sie, mit salpetersaurem Silber im aufgelösten Zustande gemischt, einen weissen flockigen Niederschlag von salzsaurem Silber (Hornsilber) bilden, welches der Fall auch mit der reinen Salzsäure ist. Auch zeichnet sich die Salzsäure dadurch aus, dass sie verschiedene Metalle, als Spiessglanz, Wismuth, Arsenik, Eisen u. s. f., mit sich verflüchtigt. Die Bestandtheile der reinen Salzsäure sollen nach Davy das Chlorin (oxydirte Salzsäure) und Wasserstoff seyn. Die gasförmige Salzsäure soll noch $\frac{1}{4}$ Wasser enthalten.

§. 247.

Prüfung der Salzsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der Salzsäure lassen sich folgende ansehen: 1) Die durch Eisen, wenn die Salzsäure durch Eisenvitriol aus dem Kochsalze geschieden worden ist, wie dies gewöhnlich mit der, welche die Laboranten verkaufen, der Fall ist; 2) die durch Schwefelsäure, wenn die Destillation bey überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu weit fortgesetzt worden war; 3) durch schwefelsaures Natron, wenn ein Theil der Mischung während der Destillation durch zu starkes Feuer übergestiegen ist; 4) durch brennliche Stoffe, wenn das Lutum, Kork oder Papier in die Säure gefallen ist.

Die erste Verunreinigung, die durch Eisen, giebt schon die safrangelbe Farbe zu erkennen, so wie der durch Zusatz von blausaurem Eisenkali (Blutlaugensalz) Statt findende, häufige, blaue Niederschlag dieses ganz ausser Zweifel setzt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Schwefelſäure, läſst ſich folgender Maaſsen beſtimmen: Man verdünne etwas der zu prüfenden Säure mit 6 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer, und ſetze etwas einer Auflöſung von ſalzſaurem Baryt hinzu; erfolgt dadurch ein ſtarker weiſser in Waſſer unauflöslicher Niederſchlag, der in dieſem Falle ſchwefelſaures Baryt iſt, und bleibt beym Verdunſten von etwas der Salzſäure nichts Salziges zurück, ſo iſt die Verunreinigung durch Schwefelſäure dargethan.

Die dritte Verunreinigung, die durch ſchwefelſaures Natron, erfährt man, wenn beym Verdunſten von etwas der Säure in einer Glas- oder Porcellanſchale ein ſalziger Rückſtand bleibt.

Die vierte Verunreinigung, die durch brennliche Stoffe, ergiebt ſich leicht aus dem ſtarken Geruche und der dunklen Farbe eines auf oben angegebene Weiſe zu entdeckenden Eiſengehalts. Ob aber eine concentrirt ſeyn ſollende Säure ſchwächer iſt, als ſie ſeyn ſoll, dies giebt die nicht dampfende Eigenſchaft und das geringere ſpecifiſche Gewicht zu erkennen. Eine ſtarke auf oben angeführte Art dargeſtellte Salzſäure muſs wenigſtens eine Eigenſchwere von 1,140 — 1,150 beſitzen.

Neunte Abtheilung.

Von den ſalzigen Stoffen.

(Salze. *Salia.*)

A.

Von den ſchwefelſauren Salzen.

(*Salia ſulphurica.*)

a) Vom ſchwefelſauren Kali.

(Doppelſalz. Vitriolweinſtein. Vitrioliſirter Weinſtein. Vitriolſaure Potaſche. Vitriolſaures Gewächslaugenſalz. Glaſer's Polychreſtſalz. Holſteiniſche Panacee. *Kali ſulphuricum. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Potaſſinum vitriolicum. Alkali vegetabile vitriolatum. Sal polychreſtum Glaſeri. Panacea holſatica.*)

§. 248.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Von der Bereitung des ſchwefelſauren Kali's gab zuerſt Oswald Croll 1634 genauere Nachricht, und benannte dieſes Salz *Specificum purgans Paracelſi*; erſt ſpäterhin wurde es unverdienter Weiſe nach Tachen, der die von Croll angeführte Bereitungsmethode weiter bekannt machte, *Tartarus vitriolatus fixus Tacheni* genannt. Er führte 2 Methoden, dieſes Salz zu bereiten, an: nach der einen, durch Sättigung des Potaſchenkali's mit Schwefelſäure, und nach der zweyten durch Zerlegung des Eiſenvitriols durch Potaſchenauflöſung und Verdunſten der von dem Eiſenoxyde abfiltrirten Flüſſigkeit.

M. ſ. Croll's *Baſilica chymica.* Lipſiae, 1634. 4. S. 179. 180. u. S. 245. 244; ferner *Tachen Hippocrat. chymic.* 1666. S. 54.

In der Mitte des 17ten Jahrhunderts lehrte Georg Bussius, Leibarzt des Herzogs von Holstein-Gottorp, den Rückstand von der Bereitung des Scheidewassers zur Darstellung eines eigenen Salzes zu benutzen, welches anfangs den Namen Holsteinische Panacee, späterhin aber von Schröder und Minsicht den Namen *Arcanum duplicatum* erhielt.

M. s. hierüber Günther, Christoph Schöllhammer's *Dissertatio de nitro.* Amstelodami, 1709. 8.

Um's Jahr 1718 zeigte Stahl die Uebereinstimmung des *Arcani duplicati* mit dem *Tart. vitriolat.*, nachdem man diese beiden Salze bis dahin für von einander wesentlich verschieden gehalten hatte.

M. s. hierüber dessen S. *de arcani duplicati et tartari vitriolati genealogia* in s. *Opuscul. physico-chemico-medic. Obs.* VIII. S. 258—268.

Michael Alberti entdeckte das schwefelsaure Kali 1728 zuerst in der Potasche.

M. s. hierüber *Acta phys. medic. acad. curios.* II. *Obs.* 140. p. 318. und v. Crell's neues chemisches Archiv, I. 322.

Lowitz und Kirchhof machten 1796 auf ein unter dem Namen schwefelsaures Kali vorkommendes Salz aufmerksam, welches sich bey der Untersuchung als eine Tripelverbindung von Kali, Zinkoxyd und Schwefelsäure zeigte; ein sehr schädlicher Betrug, den auch früher schon 1793 Hermbstädt kannte. Bucholz zeigte 1797 durch einen synthetischen Versuch die Möglichkeit des Entstehens einer solchen Tripelverbindung.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 3. B. 2. Stück, S. 354.; s. ebendas. 4. B. 2. Stück, S. 110; ferner Hermbstädt's Experimentalpharmacie, II. 1793. 8. S. 88.

§. 249.

Bereitungsart des schwefelsauren Kali.

Das schwefelsaure Kali (*Kali sulphuricum*) wird so häufig als Nebenprodukt bey verschiedenen pharmaceutisch - chemischen Arbeiten gewonnen, dafs der Apotheker nie veranlafst werden kann, es selbst zu bereiten. Bald erhält er es bey der Ausscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter durch Schwefelsäure als Rückstand (§. 191.); bald bey der Ausscheidung der Bittererde aus dem Bittersalze (§. 155.), und des Eisenoxyds aus dem reinen Eisenvitriol (§. 125.), durch Potaschenlauge, in welchen Fällen es in der Lauge aufgelöst bleibt; bald bey der Bereitung des Seignettsalzes aus weinsteinsaurem Kali, und schwefelsaurem Natron bey der ersten Krystallisation (§. 224.); bald als Rückstand beym Auslaugen der Potasche mit kaltem Wasser, und bey noch mehreren andern pharmaceutisch - chemischen Arbeiten; so dafs er blofs nöthig hat, entweder die Lauge in schicklichen Gefäfsen bis zum Krystallisirpunkte zu verdunsten, und durchs Abkühlen das Salz in Krystallen abzuscheiden, oder den Salzrückstand, welchen es enthält, in einer geringen Menge reinem siedenden Wasser aufzulösen, so dafs dadurch eine gesättigte Auflösung entsteht, die Auflösung noch heifs zu filtriren, und durchs Abkühlen zu krystallisiren. Sollte er nach der angezeigten Weise auf die angeführten Nebenprodukte weder Rücksicht nehmen können noch wollen, so kann er sich sehr leicht und sehr wohlfeilen Kaufs ein reines schwefelsaures Kali von chemischen Fabriken verschaffen; nur mufs er dafür sorgen, solches von keinem Scheidewasserbrenner zu kaufen, in welchem Falle das schwefelsaure Kali leicht zinkoxydhaltig seyn könnte, wenn es nämlich durchs Auslaugen des Rückstandes von der Destillation der Salpetersäure aus einem Gemische von gemeinem zinkoxydhaltigen Eisenvitriol und Salpeter, wie es der Fall gewöhnlich bey den Scheidewasser-

brennern ist, gewonnen worden wäre. Auf jeden Fall muss er sich aber auf die (§. 251.) angeführte Art von der völligen Abwesenheit des Zinkoxyds, und jedes Antheils eines andern schädlichen metallischen Stoffs bey seinem gekauften schwefelsauren Kali überhaupt zuvor überzeugen, ehe er Gebrauch davon macht.

§. 250.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Kali.

Das schwefelsaure Kali schiesst in kleinen Krystallen an, die im regelmäfsigen Zustande sechsseitige Säulen mit sechsseitigen Endspitzen vorstellen, bisweilen aber auch in Gestalt doppelter sechsseitiger Pyramiden, die mit Grundflächen zusammenstossen, erscheinen, und unregelmäfsig krystallisirt eine zusammenhängende Salzrinde bilden, auf deren Oberfläche die vielseitigen Enden der Krystalle hervorragen. Es schmeckt bitterlich, bedarf zu seiner Auflösung 16 Theile Wasser mittlerer Temperatur und nur 4,120 Theile siedendes; enthält nach Bucholz in 100 Theilen 43,33 Theile Schwefelsäure und 55,66 Kali; ist luftbeständig; ohne Kohlenzusatz in der Glühhitze unveränderlich, und schmilzt erst in der Weissglühhitze. Mit Kohle geglüht geht es, vermittelst der Desoxydation der Schwefelsäure durch die Kohle, in Schwefelkali mit Ueberschuss an Kali über. Mit Schwefelsäure übersetzt, entsteht das saure schwefelsaure Kali*). Uebrigens röthet eine Auflösung dieses Salzes weder das Lackmuspapier, noch braunt sie das Curcumäpapier.

*) Das saure schwefelsaure Kali, welches man auf die §. 214. angeführte Weise zur Ausscheidung der krystallisirbaren Essigsäure aus dem essigsauren Bley benutzen kann, läfst sich aus dem Rückstande von der Bereitung der krystallisirbaren Essigsäure aus dem essigsauren Kali durch überschüssige Schwefelsäure, nach der oben angeführten Art, folgender Maafsen gewinnen: Man erhitze jenen Rückstand besagter Arbeit in der Retorte, worin er befindlich ist, im Sandbade, so dafs

§. 251.

Prüfung des schwefelsauren Kali auf mögliche Verunreinigungen.

Das schwefelsaure Kali dürfte wohl nur folgenden Verunreinigungen ausgesetzt seyn: 1) der angeführten durch Zinkoxyd; 2) der durch Kupfer; 3) der durch Eisen; und 4) der durch Alaunerde.

Die erste Verunreinigung, die durch Zinkoxyd, läſst sich entdecken: 1) aus der verschiedenen Auflöslichkeit, da das zinkoxydhaltige schwefelsaure Kali leichter auflöslich als das reine schwefelsaure Kali ist; 2) aus der verschiedenen Form der Krystalle, da das mit Zinkoxyd verunreinigte Salz geschobene vierseitige doppelte Pyramiden bildet; 3) daraus, daſs, wenn man zu einer Auflösung von etwas einer solchen Verunreinigung verdächtigen Salzes in 12 Theilen siedendem Wasser kohlenstoffsaures Kali setzt, ein starker weiſser Niederschlag entsteht, der erhitzt gelb, erkaltet wieder weiſs erscheint, und der mit dem achten Theile Kohlenpulver innigst ge-

das Ganze eine flüssige Masse bildet, setze, wenn dies nicht erfolgen sollte, allmählig bis zur erfolgten Auflösung etwas Wasser hinzu, gieſse die Flüssigkeit hierauf in eine porcellanene, oder von gut gearbeitetem Töpferzeuge verfertigte, wohlglasurirte Schale zum Erkalten und Krystallisiren aus. Findet dies noch nicht Statt, so verdunste man die Flüssigkeit etwas im Sandbade bis zum Krystallisirpunkte. Die durchs Abkühlen erhaltenen Krystalle wasche man schnell mit kaltem Wasser ab, trockne sie auf sauberem Flieſspapier, und verfahre mit der abgegossenen Flüssigkeit wie vorhin, so lange sich noch Krystalle ausscheiden. Das sämmtliche erhaltene Salz hebe man unter dem Namen saures schwefelsaures Kali (*Kali sulphuricum acidum*) in einem saubern Glase wohl verwahrt auf.

Auch kann dieses Salz nach Lowitz Vorschrift dargestellt werden, wenn man 7 Theile Wasser und 3 Theile concentrirte Schwefelsäure in einem hohen Kolben mischt, und nun so schnell wie möglich 4 Theile gereinigte Potasche zu der noch heiſsen Mischung setzt; worauf sich nach dem Erkalten das saure schwefelsaure Kali in groſsen Krystallen ausscheidet. Die erhaltenen Krystalle, so wie auch die rückständige Lauge, behandle man wie oben angezeigt worden.

mengt, und in einem Retörtchen heftig nach der §. 128 angeführten Methode geglüht, metallisches Zink liefert.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Kupfer, läſst ſich auf die §. 54. angegebene Art, wenn man etwas davon zuvor in Waſſer aufgelöſt hat, entdecken.

Die dritte Verunreinigung, die durch Eiſen, ergiebt ſich aus einem blauen Niederſchlage, welcher entſteht, wenn man zu einer Auflöſung davon in Waſſer etwas einer Auflöſung von blauſaurem Eiſenkali hinzufügt.

Die vierte Verunreinigung endlich, die durch Alaunerde, giebt der ſchrumpfende alaunartige Geſchmack, und vorzüglich der mit Aetzkalilauge entſtehende Niederſchlag, wenn er ſich in der in Ueberſchuſs zugeſetzten Aetzlauge völlig klar wieder auflöſt, und getrocknet und geglühet nicht gelb erſcheint, zu erkennen.

b) Vom ſchwefelſauren Natron.

(Glauberſalz. Glauber's Wunderſalz. Schwefelſaures Mineralalkali. Schwefelſaures Minerallaugenſalz. Vitrioliſirte Soda. *Natron ſulphuricum. Sal mirabile Glauberi. Alkali minerale ſulphuricum* ſ. *vitriolicum. Soda vitriolica*, ſ. *vitriolata.*)

§. 252.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Natron entdeckte und beſchrieb Rudolph Glauber 1658 zuerſt, und nannte es Wunderſalz (*Sal mirabile*), wovon ſpäterhin die Benennung Glauber's Wunderſalz (*Sal mirabile Glauberi*) entſtand. Er entdeckte dieſes Salz bey Behandlung des Rückſtandes von der Deſtillation der Salzſäure aus dem Kochſalze, vermittelſt der Schwefelſäure.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung *de natura ſalium.* Amſtelodam. 1658. 8. S. 495.

In der Folge war man bey dem vermehrten Gebrauche des Glauberſalzes vielfältig bemüht, andere und vortheilhaftere Verfahrungsarten, das Glauberſalz zu bereiten, auszumitteln. So ſchrieb bereits Neumann 1740 ein Verfahren vor, Glauberſalz aus einer Miſchung von Vitriol und Kochſalz, Alaun und Kochſalz, und aus andern Miſchungen von Kochſalz und ſchwefelſäurehaltigen Körpern durch Kryſtalliſation darzuſtellen. Conſtantin verſicherte 1751, daſs das Glauberſalz nur durch ſtarke Winterkälte aus einem in genugſamem Waſſer gelöſten Gemiſche von einem Theile Alaun und zwei Theilen Kochſalze darzuſtellen ſey, über welche Darſtellungsart des Glauberſalzes in der Folge von Gren und Göttling 1782, Hahnemann 1784, Wiegleb und Klaproth 1785, und mehreren Chemikern häufige Verſuche angeſtellt wurden, aus welchen ſich ergab: daſs allerdings Winterkälte zur Gewinnung des Glauberſalzes auf beſagte Weiſe nöthig ſey, und daſs das von Gren dazu angegebene Miſchungsverhältniſs des Alauns und Kochſalzes von 12 Theilen dieſes und 2 Theilen jenes das richtigere ſey.

Auch das von Neumann beſchriebene Verfahren, aus Eiſenvitriol und Kochſalz durch die Kryſtalliſation Glauberſalz zu gewinnen, wurde durch die vielſeitigen Verſuche Hahnemann's 1789, Lieblein's 1790, Wiegleb's 1793, und anderer Chemiker, mehr auf beſtimmtere Grundſätze zurückgeführt, und dabey ausgemittelt, daſs das Verfahren, welchem zu Folge 20 Theile Kochſalz und 30 Theile Eiſenvitriol in 60 Theilen ſiedendem Waſſer aufgelöſt, und die erhaltene Auflöſung der Froſtkälte ausgeſetzt, das beſſere ſey. Es ſondere ſich dabey zuerſt das Glauberſalz aus, und in der Mutterlauge bleibe ſalzſaures Eiſen zurück.

M. ſ. hierüber Neumann's *Praelectiones chemicae*, p. 417—421. Conſtantin in Crell's chemiſchem Journal, VI. S. 78., Gren in Crell's neueſten Entdeckungen in der Chemie, VII. 35. Göttling's chemiſche Verſuche über

den Salmiak, S. 73., und deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen phyſ. chemiſch. Operationen, S. 41. Hahnemann im 3ten Th. von Demachy Laborant, S. 32., in der Anmerkung und ebendaſelbſt in der Vorrede zum 2ten Bande, Leipzig 1784. Wiegleb im 4ten Theile von Demachy's Laborant im Groſsen, S. 365. Klaproth in der Berliner Monathsſchrift, 1785. S. 263.; ferner Hahnemann in v. Crell's chemiſchen Annalen, 1789. I. 205. Lieblein ebendaſelbſt, 1790. II. 406., und Wiegleb ebendaſelbſt, 1793. I. 204.

So ſehr ſich nun auch durch die angegebenen Verfahrungsarten die Mittel vermehrten, dieſes Salz zu bereiten, ſo würden dieſe doch in der Folge unzureichend geweſen ſeyn, die groſse Menge deſſelben zu liefern, welche deſſen auſserordentlich vermehrter Gebrauch heiſchte, wenn man nicht theils gleichzeitig, theils ſpäter andere Wege und Mittel gefunden hätte, ſolches in gröſseren Mengen herbeyzuſchaffen. Dieſe beſtanden theils in der auf die entdeckte gegenſeitige Zerlegungsfähigkeit des ſchwefelſauren Ammoniums und Kochſalzes ſich gründenden Bildung des Glauberſalzes und Salmiaks, wodurch das Glauberſalz auch als Nebenprodukt bey der Salmiakbereitung ſpäterhin auf eine Art gewonnen werden konnte, die noch berührt werden ſoll; theils und am vorzüglichſten in der entdekten Gegenwart des ſchon gebildeten Glauberſalzes in der Natur, beſonders in vielen Kochſalzſoolen, andern Mineralquellen, Gebirgslagern u. dergl.

So entdeckte ſchon Bouldouc der jüngere 1725 und 1729 das Glauberſalz in einer ſpaniſchen Quelle, und daſs es in der Dauphiné in Gruben aus der Erde auswittere. 1734 fand Friedrich Hoffmann auch das Glauberſalz als einen Beſtandtheil des Karlsbader Brunnens, welches auch ſpäterhin, 1790, Klaproth beſtätigte. Sahlberg entdeckte hierauf 1739 das Glauberſalz bey Umeå in Lappland in groſsen Mengen aus der Erde auswitternd, ſo daſs es jetzt daſelbſt in groſsen Mengen durchs Auslaugen der Erde gewonnen wird.

1762 machte Model die Entdeckung bekannt, daſs das Glauberſalz in Sibirien ganze Gegenden überziehe, welches ſpäterhin Pallas bey ſeinen Reiſen durch Ruſsland beſtätigte. 1764 zeigte Delius, daſs das Salz, welches man aus der Salzſoole zu Friedrichshall bey Hildburghauſen erhalte, und welches unter dem Namen *Sal aperitivum Fridericianum* bekannt ſey, nichts anderes als Glauberſalz ſey. So wurde es nach und nach noch in vielen andern Salzſoolen, Seen und Bergen Deutſchlands, Frankreichs, Ungarns und Ruſslands entdeckt und immer häufiger daraus ausgeſchieden. Wichtig beſonders für mehrere Salzwerke Deutſchlands war die von Baumé 1776 gemachte Entdeckung, daſs der Pfannenſtein mehrerer Salzſoolen Glauberſalz in groſsen Mengen enthalte; denn ſeit der Zeit benutzte man allmählig immer mehr und mehr dieſes Nebenprodukt beym Sieden des Kochſalzes und jetzt an mehreren Orten mit auſserordentlichem Vortheil auf Glauberſalz. So werden z. B. zu Schönebeck jährlich aus dem Pfannenſteine durchs Auslaugen deſſelben zur Sommerszeit mit kaltem Waſſer und Ausſetzen der dadurch erhaltenen geſättigten Salzlauge der Froſtkälte zur Winterszeit in einem groſsen Baſſin gegen 5 bis 6000 Centner Glauberſalz erhalten, die ſich in wenigen Tagen heraus kryſtalliſiren, und man verkauft es zu dem billigen Preiſe von 5 Rthlr. den Centner.

M. ſ. hierüber Bouldouc in den Abhandlungen d. kön. Akademie der Wiſſenſch. zu Paris, in v. Crell's neuem chemiſchen Archiv II. 168. III. 160.; ſ. Sahlberg in d. Abh. d. Wiſſ. zu Stockholm, in v. Crell's neuem chem. Archiv B. IV. S. 9.; ſ. Model's chymiſche Nebenſtunden, St. Petersburg 1762. 8. S. 162.; Delius vorläufige Nachricht vom *Sale aperitivo Fridericiano* oder eröffnenden Friedrichsſalze, Hildburghauſen 1767.; Baumé *chymie experimentale et raiſonnée à Paris*, B. III. S. 551—555.; und endlich Klaproth's chemiſche Unterſuchung der Mineralquelle zu Karlsbad, Berlin 1790.

§. 253.

Bereitungsarten des schwefelsauren Natrons.

Aus dem im vorhergehenden §. Gesagten ergiebt sich, dass man sich das schwefelsaure Natron fast überall zu einem billigen Preise anschaffen könne, ohne nöthig zu haben, es selbst zu bereiten. Inzwischen hat man dabey doch darauf zu sehen, dass es die erforderliche Reinheit besitze, und dass es, besonders wenn man es von Salmiakfabriken bezieht, gehörig rein von anhängendem Salmiak und schwefelsaurem Ammonium sey, keinen urinösen Geruch besitze und auch keine metallischen Stoffe enthalte, welches bey einem solchen Salze der Fall seyn kann, und welche Verunreinigungen auf die §. 255. angezeigte Art zu entdecken sind.

Uebrigens kann man das Glaubersalz, welches man bey einigen pharmaceutisch-chemischen Arbeiten als Nebenprodukt gewinnt, wie z. B. bey der Ausscheidung der Bittererde §. 151. aus dem Bittersalze durch kohlenstoffsaures Natron, bey der Ausscheidung der Boraxsäure aus dem Boraxe durch Schwefelsäure (§. 207.) und bey der Ausscheidung der Salzsäure aus dem Kochsalze durch Schwefelsäure zum Theil auf die §. 249. angeführte Art durchs Auflösen, Filtriren und Krystallisiren gereinigt darstellen. Zu bemerken ist jedoch dabey noch: 1) dass man dazu zur grössern Vortheilhaftigkeit das Feuer von einer andern Arbeit mit benutze, z. B. vom Brennen des Kalks, Gypses, vom glühenden Schmelzen eines Stoffs, vom Verbrennen des Weinsteins u. dergl.; 2) dass man der Auflösung der Rückstände von der Salzsäure- und Boraxsäurebereitung zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure die gehörige Portion kohlenstoffsaures Natron allmählig bis zur Neutralisirung zusetze.

§. 254.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Natrons.

Das schwefelsaure Natron kryſtalliſirt in groſsen anſehnlichen Kryſtallen, die ungefärbt und durchſichtig ſind und plattgedrückte ſechsſeitige mit geſtreiften Flächen und ſechsſeitigen Endpyramiden verſehene Säulen vorſtellen. Es ſchmeckt kühlend und bitterlich, iſt in 3 Theilen Waſſer mittlerer Temperatur und weniger als eben ſo viel, als es wiegt, ſiedendem Waſſer auflöslich; zerfällt in trockner warmer Luft zu einem weiſsen Pulver, welches zerfallenes Glauberſalz (*Sal mirabile delapſum*) genannt wird, und verliert dabey etwas über die Hälfte Kryſtallwaſſer. Mit Kohle geglüht, wird es in Schwefelnatron verwandelt. Nach Bucholz enthält es in 100 Theilen 20 Th. Natron, 23 Schwefelſäure und 57 Kryſtallwaſſer. Beym Erhitzen ſchmilzt es in ſeinem Kryſtallwaſſer, und wenn dieſes verflüchtigt iſt, geht es erſt in der Weiſsglühhitze in glühendes Schmelzen über, wobey jedoch die Verbindung zwiſchen der Säure und dem Natron nicht aufgehoben wird.

§. 255.

Prüfung des ſchwefelſauren Natrons auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen, welchen das ſchwefelſaure Natron ausgeſetzt ſeyn kann, ſind folgende: 1) die durch Eiſen, vorzüglich dann, wenn es auf Salmiakfabriken gekauft, und auf dieſen dadurch gewonnen worden iſt, daſs durch das aus den Knochen durch trockne Deſtillation oder aus gefaultem Harn durch gewöhnliche Deſtillation geſchiedene Ammonium ſchwefelſaures Eiſen (Eiſenvitriol) zerlegt, dadurch ſchwefelſaures Ammonium gebildet, das Eiſenoxyd abgeſchieden, und durchs Vermiſchen des entſtandenen ſchwefelſauren Ammoniums mit Kochſalz durch doppelte

Verwandtſchaft Glauberſalz und Salmiak gebildet und erſteres nicht gehörig gereinigt worden iſt; 2) die durch Kupferoxyd, auf die angeführte Weiſe entſtanden, wenn nämlich zur Bildung des ſchwefelſauren Ammoniums entweder kupferhaltiger Eiſenvitriol oder gar Kupfervitriol angewendet und die Reinigung des auf beſagte Art daraus gewonnenen Glauberſalzes ebenfalls nicht vollendet wurde; 3) die durch kochſalzſaure Salze; 4) die durch ein ammoniumhaltiges Salz, wenn es auf Salmiakfabriken auf beſagte Art bereitet und nicht gehörig gereinigt worden war; 5) die durch anhängenden Harnſtoff, welche üble Beſchaffenheit es haben kann, wenn es von ſolchen Salmiakfabriken herſtammt, auf welchen das zur Bildung des Salmiaks nöthige ſchwefelſaure Ammonium mit Harngeiſt bereitet und das dabey gewonnene Glauberſalz nicht gehörig gereinigt worden iſt; 6) die durch Bitterſalz, wenn die Salzſoole, aus welcher das Glauberſalz ausgeſchieden, auch bitterſalzhaltig war.

Die beiden erſten Verunreinigungen, die durch Eiſen- und Kupferoxyd, laſſen ſich auf die §. 251. angeführte Art darthun.

Die dritte Verunreinigung, die durch kochſalzſaure Salze, läſst ſich entdeken, wenn durchs Eintröpfeln einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Silber in eine Auflöſung eines einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Salzes in deſtillirtem Waſſer, ein weiſser, flockiger, geronnener Milch ähnlicher Niederſchlag entſteht.

Die vierte Verunreinigung, die durch ein ammoniumhaltiges Salz, giebt der ammonialiſche Geruch, welcher beym Reiben eines ſolchen Glauberſalzes mit Aetzkalk oder Aetzkali entſteht, zu erkennen.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Harnſtoff, läſst ſchon der alleinige Geruch ſchlieſsen.

Die ſechste Verunreinigung, die durch Bitterſalz, lehrt der eigenthümliche, nach der Gröſse der Verunrei-

nigung mehr oder weniger bittere Geschmack, noch mehr aber der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zur Auflösung eines solchen Glaubersalzes in Wasser eine Auflösung von Aetzkalilauge tröpfelt.

c) Von der schwefelsauren Bittererde.

(Schwefelsaure Talkerde. Vitriolsaure Bittererde. Bittersalz. Englisches Bittersalz. Saidschützer Salz. Seidlitzer Salz. Ebshamer Salz. *Magnesia sulphurica. Talcum sulphuricum. Magnesia vitriolata. Sal amarum. Sal amarum anglicum. Sal saidschützense. Sal seidlitzense. Sal ebshamense.*)

§. 256.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der erste Erfinder der schwefelsauren Bittererde war um das Jahr 1695 der Engländer Nehemias Grew. Er schied dieses Salz zuerst aus dem Wasser des Brunnens zu Ebsham durchs Verdunsten, und es erhielt davon den Namen *Sal ebshamense.*

M. s. hierüber d. Schrift *de salis cathartici in aquis ebshamensibus et aliis contenti natura et usu.* Londini 1695.

Späterhin wurde das englische Bittersalz als ein Bestandtheil mehrerer Quellen Englands entdeckt, und 1710 machte Hoyle, ebenfalls ein Engländer, die wichtige Entdeckung, dass sich aus der Mutterlauge des auf Kochsalz (Meersalz, *Sal marinum*) benutzten Meerwassers, theils schon gebildetes, theils durch doppelte Wahlverwandschaft bey einem Zusatz von Eisenvitriol aus der darin befindlichen salzsauren Bittererde sich bildendes Bittersalz ausscheiden lasse.

M. s. hierüber *Philosoph. transact.* B. XXXII. u. v. Crell's chemisches Archiv, B. II. S. 175.

In der Folge fand man allmählig das Bitterſalz und die ſalzſaure Bittererde auch als einen Beſtandtheil der Mutterlauge vieler deutſchen Salzquellen, und ſchied entweder das ſchon gebildete Bitterſalz durch bloſses Verdunſten, oder bildete es vorher aus der ſalzſauren Bittererde durch doppelte Verwandtſchaft durch Zuſatz von ſchwefelſaurem Eiſen oder andern ſchwefelſäurehaltigen Salzen.

1717 lieſs Friedrich Hoffmann aus dem Seidlitzer Bitterwaſſer in Böhmen Bitterſalz (*Sal ſeidlitzenſe*) durchs Verdunſten ausſcheiden, deſſen Gebrauch ſpäterhin immer allgemeiner wurde, und nachdem man auch 1786 in der Nähe des Dorfes Saidſchütz noch eine an Bitterſalz reichere Quelle entdeckt hatte, ſo wurde an gedachtem Orte bald ſo viel Bitterſalz gewonnen, daſs es auch auſser Böhmen verkauft werden konnte, nachdem die Wirkſamkeit dieſes Salzes durch mehrere Aerzte war geprüft worden.

M. ſ. hierüber Hahnemann in Donald Monro's ch. pharm. Arzneymittellehre, B. I. S. 430.

In neuern Zeiten hat man auch das Bitterſalz in mehreren Gegenden Deutſchlands, der Schweiz und Ruſslands aus der Erde und aus bittererdehaltigen Felſenwänden auswittern ſehn.

§. 257.

Gewinnungsart der ſchwefelſauren Bittererde.

Die ſchwefelſaure Bittererde (*Magneſia ſulphurica*) wird jetzt auf die im vorigen §. angezeigte Art ſo häufig im Groſsen in Deutſchland und England gewonnen, daſs der Pharmaceut ſie ſich in gröſster Reinheit kaufen kann, und daher nicht nöthig hat, ſie ſelbſt zu bereiten, welches auch ohnehin nicht ausführbar ſeyn würde. Beym Einkauf hat er jedoch ſtets darauf zu ſehen, daſs ſie gehörig rein von Schmutz, unterge-

mischtem Glaubersalze, und anhängender salzsaurer Bittererde sey, und auch keinen möglichen Hinterhalt von Kupfer- und Eisenoxyd enthalte, wovon man sich auf die §. 259. anzuzeigende Art überzeugen kann. Um sie von anhängendem Schmutz zu reinigen, so reicht es hin, so viel Wasser als man Bittersalz reinigen will, in einem zinnernen Kessel siedend zu machen, das zu reinigende Salz darin zu lösen, die Lösung heiss zu filtriren, sie zur Bildung kleiner Krystalle unter öfterem Bewegen mit einem saubern hölzernen Stäbchen oder Spatel in einem irdenen Geschirr mit guter Glasur erkalten zu lassen, nach abgelaufener Salzlauge das Salz auf Fliesspapier gehörig zu trocknen, die rückständige Lauge zum Krystallisirpunkte zu verdunsten, und zur Abscheidung kleiner Krystalle wie vorhin zu verfahren u. s. w.

§. 258.

Beschreibung der Eigenschaften der schwefelsauren Bittererde.

Die schwefelsaure Bittererde schmeckt sehr bitter, krystallisirt bey einem ruhigen Erkalten aus einer warmen mässig gesättigten Auflösung in regelmässigen, vierseitigen Säulen, deren Enden zugeschärft und deren Seiten ungestreift sind; bey einem gestörten Krystallisiren einer warmen gesättigten Auflösung aber erscheint sie in kleinen spiessigen Krystallen, in welcher Form sie im Handel vorkommt. Die Krystalle verlieren in warmer Luft mit der Zeit etwas Krystallwasser und verwittern dadurch; jedoch bey weitem nicht so schnell und leicht als das schwefelsaure Natron. Die schwefelsaure Bittererde enthält nach Bergmann 19 Theile Bittererde, 33 Theile Schwefelsäure und 48 Theile Wasser. In 2 Theilen Wasser mittlerer Temperatur und $\frac{2}{3}$ Th. ihres Gewichts siedendem Wasser ist sie auflöslich. Durch die Glühhitze verliert sie blos ihr Wasser, ohne dass durch dieselbe die Verbindung der Säure und Erde aufgehoben wird. Durch feuerbeständige Alkalien

läſst ſich im aufgelöſten Zuſtande die Erde daraus ausſcheiden; durch Ammonium aber nur unvollkommen, wobey ſich im letztern Falle eine dreyfache Verbindung bildet.

§. 259.

Prüfung der ſchwefelſauren Bittererde auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälſchungen der ſchwefelſauren Bittererde können folgende ſeyn: 1) die durch Schmutz; 2) die durch beygemiſchtes ſchwefelſaures Natron, oder wohl gar gänzliche Unterſchiebung von in kleine Kryſtallen verwandeltem Glauberſalze; 3) die durch anhängende ſalzſaure Bittererde; 4) und 5) die durch Kupferoxyd oder Eiſenoxyd.

Die erſte Verunreinigung, die durch Schmutz, giebt ſchon der bloſse Augenſchein hinlänglich zu erkennen, oder auch der bey der Auflöſung derſelben im Waſſer bleibende ſchmutzige Rückſtand.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Glauberſalz, läſst ſich theils ſchon aus dem weniger bittern Geſchmack, theils aus der gröſsern Neigung in warmer Luft zu zerfallen ſchlieſsen, folgender Maaſsen aber noch beſtimmter erweiſen: Man löſe 1 Theil des zu prüfenden Salzes in 8 Theilen Waſſer auf, ſetze alsdann zu der Auflöſung ſo viel als ſie beträgt, gutes Kalkwaſſer. Erfolgt dadurch kein Niederſchlag, ſo iſt das angebliche Bitterſalz bloſses Glauberſalz; erfolgt aber dadurch eine Trübung, und hat man gegründete Vermuthung, daſs dem Salze Glauberſalz beygemiſcht ſey, ſo ſetzt man der Auflöſung noch ſo viel, als man Bitterſalz aufgelöſt hat, reines Aetzkalk zu und läſst das Ganze gegen eine Stunde kochen, ſondert hierauf die Flüſſigkeit durchs Filter von der durch das Kalk abgeſchiedenen Bittererde und dem gebildeten ſchwefelſauren Kalk, und verdunſtet ſie zur Trockne. Bleibt nun dabey ein bedeutender ſchwach bitterſalzig ſchmeckender Rück-

ſtand neben noch etwas Gyps, ſo kann man auf die Beymiſchung von Glauberſalz ſchlieſsen, und dieſe auch dem Gewichte nach beſtimmen, wenn man es durchs Auflöſen in kaltem Waſſer vom Gyps geſondert hat.

Die dritte Verunreinigung, die durch ſalzſaure Bittererde, giebt ſchon der immer feuchte Zuſtand eines ſolchen Bitterſalzes zu erkennen, beſtimmter aber läſst ſie ſich darthun, wenn man einen Theil davon mit 4 Theilen abſolutem Alkohol ſchüttelt, die geiſtige Flüſſigkeit durch ein Filter vom unaufgelöſten Bitterſalze trennt, dieſelbe in einem Porcellanſchälchen zur Trockne verdunſtet und wenn dabey ein ſalziger Rückſtand bleibt, welcher an der Luft feucht wird und, mit einigen Tropfen Schwefelſäure übergoſſen, ſalzſaure Dämpfe ausſtöſst.

Die vierte und fünfte Verunreinigung läſst ſich auf die §. 251. angeführte Weiſe ausmitteln.

d) Vom ſchwefelſauren Silberoxyde.

(Silbervitriol. *Argentum oxydatum ſulphuricum. Argentum vitriolatum.*)

§. 260.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Silber ſcheint Kunkel ums Jahr 1700 entdeckt zu haben. Er wuſste es ſowohl durchs Auflöſen des Silbers in concentrirter Schwefelſäure, als auch durchs Niederſchlagen aus einer Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure darzuſtellen, und kannte auch bereits mehrere ſeiner vorzüglichſten Eigenſchaften. Wer aber die beſſere Art, das ſchwefelſaure Silber durch doppelte Wahlverwandtſchaft darzuſtellen, zuerſt gekannt habe, läſst ſich nicht beſtimmt nachweiſen.

M. ſ. hierüber Joh. Kunkel von Löwenſtern *Laboratorium chymicum* etc. Hamburg und Leipzig 1716.

§. 261.

Beste Bereitungsart des schwefelsauren Silberoxyds.

Das schwefelsaure Silberoxyd (*Argentum sulphuricum oxydatum*), welches selten oder nie als Arzneymittel, sondern nur als ein Reagens auf die Gegenwart von Salzsäure und salzsauren Salzen, im Fall sich diese neben Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen in einer Flüssigkeit befinden, angewendet wird, wird folgender Maaſsen am leichtesten und vortheilhaftesten gewonnen. Ein Theil reines salpetersaures Silber löse man in einem geräumigen Glase in 4 Theilen destillirtem Wasser mittlerer Temperatur auf, setze hierauf von einer Auflösung eines Theils schwefelsauren Natrons in 3 Theilen destillirtem Wasser so lange hinzu, als noch ein weiſser krystallinischer Niederschlag entsteht, und stelle das Ganze einige Stunden ruhig hin, bis sich das ausgeschiedene schwefelsaure Silber völlig zu Boden gesetzt hat. Ist dieses vollkommen erfolgt, so gieſse man die überstehende Flüssigkeit vom schwefelsauren Silber ab, wasche dieses 1 bis 2 Mahl mit 4 Theilen kaltem destillirten Wasser aus, bringe das schwefelsaure Silberoxyd auf ein Filter, presse und trockne es im Schatten zwischen Fliesspapier, gebe es hierauf schnell in ein mit Papier, zur Abhaltung der Lichtstrahlen, umwickeltes Glas und hebe es wohl verwahrt unter dem angeführten Namen auf. Die sämmtlichen vom schwefelsauren Silber abgegossenen Flüssigkeiten, die noch etwas schwefelsaures Silberoxyd enthalten, dunste man in einer porcellanenen oder silbernen Schale so weit und so oft ab, als sich noch kleinkörnige und pulverige Krystalle absondern, welche man nach gehörigen Abwaschen und Trocknen, wie vorhin angeführt worden ist, zu dem schon erhaltenen Präparate legen kann. Der Rückstand, oder die Mutterlauge enthält salpetersaures Natron mit einem Hinterhalte von schwefelsaurem Silber.

§. 262.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des schwefelsauren Silbers.

Wenn die Auflösungen von schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyde in gehörigem Verhältnisse mit einander gemischt werden, so entsteht eine Austauschung der Bestandtheile beider Salze: das Silberoxyd des salpetersauren Silbers tritt mit der Schwefelsäure des schwefelsauren Natrons zum schwerauflöslichen schwefelsauren Silber zusammen, während dessen die Salpetersäure des salpetersauren Silbers sich mit dem Natron des schwefelsauren Natrons zum leicht auflöslichen salpetersauren Natron vereinigt. Die entgegengesetzten Eigenschaften beider Salze, rücksichtlich ihrer Auflöslichkeit im Wasser, bestimmen vorzüglich den günstigen Erfolg der genauen Abscheidung beider. Die nochmahlige Verdunstung der Flüssigkeit zur Absonderung noch eines Antheils schwefelsauren Silberoxyds, und auch der immer bleibende Hinterhalt von schwefelsaurem Silber beym salpetersauren Natron, haben ihren Grund in der nicht ganz fehlenden Auflöslichkeit desselben. Das Trocknen des schwefelsauren Silbers zwischen Papier und das Aufheben desselben in mit Papier umwundenen Gläsern ist deshalb nöthig, damit das Sonnenlicht davon abgehalten werde, welches es unvollkommen zerlegt und schwärzt.

§. 263.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Silberoxyds.

Das schwefelsaure Silber schmeckt sehr scharf und zusammenziehend metallisch. Es bedarf zur Auflösung gegen 88 Theile heifses und gegen 100 Theile kaltes Wasser; aus der heifsen Auflösung sondert es sich in Gestalt kleiner Nadeln, auch bisweilen vierseitiger Säulchen aus. Im Sonnenlichte wird das schwefelsaure Silber schwarz; beym schwachen Feuer schmilzt es, ohne

zerlegt zu werden; in der Glühhitze aber verliert es seine Säure und Sauerstoff und das Silber bleibt regulinisch zurück. In 100 Theilen enthält es 82,6 Silberoxyd und 17,14 Säure und Wasser. Durch Salzsäure und salzsaure Salze wird es zerlegt, indem sich das Silber mit der Salzsäure zum unauflöslichen salzsauren Silber verbunden ausscheidet.

§. 264.

Prüfung des schwefelsauren Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Das schwefelsaure Silberoxyd dürfte wohl nie auf Verunreinigungen durch andere Stoffe zu prüfen seyn, wenn man es genau auf die angegebene Art bereitet hat, da eine Spur von möglicherweise anhängendem schwefelsauren oder salpetersauren Natron, welche höchstens dasselbe verunreinigen könnte, wohl keine bedeutend üble Folge in irgend einer Rücksicht nach sich ziehen könnte.

e) Vom gelben schwefelsauren Quecksilberoxyde mit Ueberschuſs an Oxyd.

(Mineralturpeth oder Quecksilberturpeth. Gelber Präcipitat. *Hydrargyrum oxydatum sulphuricum flavum oxydo excedente. Turpethum minerale. Turpethum mercuriale. Mercurius praecipitatus flavus. Hydrargyrum subsulphuricum oxydatum.*)

§. 265.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Wer der Erfinder des Quecksilberturpeths gewesen sey, und in welchem Jahre diese Erfindung Statt fand, läſst sich beides nicht mit Gewiſsheit bestimmen; nur das läſst sich mit Sicherheit angeben, daſs es

in dem Zeitraume der Chemie vom 7ten bis zur Mitte des 17ten Jahrhunderts entdeckt worden ſey.

M. ſ. hierüber Bergmann's *hiſtoria chemiae medii aevi*, im IV. B. ſeiner *Opuſculor. phyſ. et chemic.* 1787. p. 138.

Um das Jahr 1700 verbeſſerte Kunkel die Bereitung dieſes Präparats, und zeigte, daſs zur Auflöſung des Queckſilbers dabey nur ſo viel Vitriolöl, als es wiege, nöthig ſey.

M. ſ. hierüber Joh. Kunkel v. Löwenſtern *Laboratorium chymicum* etc. Hamburg und Leipzig 1716.

In neuern Zeiten wurde erſt die Natur und Miſchung dieſes Präparats und die Theorie ſeiner Entſtehung beſtimmter durch Fourcroy, Braacamp und Sequeira-Oliva dargethan.

M. ſ. hierüber Fourcroy in d. *Annal. de Chim.* Tom. 10. p. 298.; ſ. Braacamp und Sequeira-Oliva a. a. Ort, Tom. IV. p. 120., und Berthollet *Statique chim.* II. p. 449.

§. 266.

Beſte Bereitungsart des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Um das gelbe ſchwefelſaure Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd (*Hydrargyrum oxydatum ſulphuricum flavum oxydo excedente*) zu bereiten, verfährt man am beſten wie folgt: Man gebe 2 Theile durch Deſtillation gereinigtes Queckſilber in einen Kolben mit niedrigem Halſe und von einem räumlichen Inhalte, der dem Doppelten der darin zu behandelnden Materien gleichkommt, übergieſse es mit 2½ Theilen concentrirter Schwefelſäure von 1,850 Eigenſchwere, lutire einen Helm auf mit einem Luto aus Mehlkleiſter, Mehl und Gyps, ſetze ihn hierauf gehörig tief in ein Sandbad, jedoch ſo, daſs man noch bequem die Erſcheinungen in der Retorte wahrnehmen kann, und leite den Helmſchnabel in eine Vorlage, in welcher ſich

das Doppelte oder Dreyfache der angewendeten Schwefelſäure Waſſer befindet, ſo daſs der Schnabel ſich der Oberfläche der Flüſſigkeit nähert. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo gebe man behutſam bis zum Sieden der Maſſe zu verſtärkendes Feuer, und erhalte das Ganze bey dieſer, zuletzt allmählig noch etwas zu erhöhenden Temperatur ſo lange, bis der ſalzige Rückſtand in der Retorte vollkommen trocken iſt. Hierauf laſſe man das Ganze etwas abkühlen, ſchütte alsdann 6 Pfund ſiedendes Waſſer hinzu, bringe das Ganze zum Kochen, und erhalte es darin $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Das gelbe ſchwere Pulver laſſe man ſich nun durch Ruhe abſondern, gieſse die überſtehende Flüſſigkeit davon ab, ſetze aufs neue 4 Theile heiſses Waſſer auf den gelben Rückſtand, laſſe alles $\frac{1}{4}$ Stunde ſieden und ſondere wie vorhin die Flüſſigkeit von dem ſchweren Pulver ab, das man nun auf ein ſauberes Filter ſpült, zwiſchen Flieſspapier gegen das Licht verwahrt, trocknet und auch möglichſt im Schatten aufbewahrt. Die von dem Präparate abgegoſſenen Flüſſigkeiten enthalten noch ſchwefelſaures Queckſilber mit Ueberſchuſs an Säure. Aus dieſem kann das Queckſilber, wenn man letzteres Salz nicht ſonſt benutzen will, durch Kupfer reguliniſch, oder durch Aetzkali als ein Oxyd ausgeſchieden werden. Das vorgeſchlagene Waſſer enthält die ſich gasförmig entwickelt habende ſchwefelige Säure gröſstentheils aufgelöſt, und kann als flüſſige ſchwefelige Säure benutzt werden.

§. 267.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Der Vorgang bey der Bereitung des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd iſt folgender: Wenn das Queckſilber mit der Schwefelſäure in dem angegebenen Verhältniſſe und auf die angeführte Art erhitzt wird, ſo entzieht das Queckſilber allmählig

einem Theile der Schwefelsäure einen Antheil Sauerstoff, und wird dadurch in vollkommenes oder, wie Thomson will, in gelbes vollkommneres Oxyd verwandelt; die eines Antheils Sauerstoffs beraubte Schwefelsäure nimmt Gasform an und entweicht in diesem Zustande in die Vorlage, wo sie gröſstentheils von dem vorgeschlagenen Wasser zur flüssigen schwefeligen Säure aufgenommen und verdichtet wird, und das entstandene Quecksilberoxyd verbindet sich gleichzeitig mit dem andern Theile unveränderter Schwefelsäure zum schwefelsauren Quecksilberoxyde (*Hydrargyrum sulphuricum oxydatum*). Wird dieses auf die angezeigte Art mit siedendem Wasser in Berührung gesetzt, so erfolgt durch letzteres eine Zerlegung desselben in zwey verschiedene Salze: in schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Ueberschuſs an Säure (*Hydrargyrum sulphuricum oxydatum acido excedente*) und in gelbes schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Ueberschuſs an Oxyd (*Hydrargyrum sulphuricum oxydatum oxydo excedente*). Jenes bleibt im Wasser aufgelöst und dieses fällt darin als ein unauflösliches Pulver zu Boden.

Das Aufbewahren und Trocknen des mehr benannten Präparats entfernt vom Lichte, ist deshalb nöthig, damit es nicht durch den Sauerstoff raubenden Einfluſs des Lichts grau oder schwarz werde.

§. 268.

Beschreibung der Eigenschaften des gelben schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ueberschuſs an Oxyd.

Das gelbe schwefelsaure Quecksilberoxyd mit Ueberschuſs an Oxyd hat bis jetzt noch nicht krystallinisch dargestellt werden können. Es hat eine hell pomeranzengelbe Farbe, wird durch den Einfluſs des Sonnenlichts, besonders im feuchten Zustande, grau oder schwarz, und ist im Wasser sehr schwer auflöslich; bis zum Glühen erhitzt geht es zuerst unter Entwickelung

von ſchwefeliger Säure in rothes Queckſilberoxyd über, welches beym fortgeſetzten Erhitzen ſeinen Sauerſtoff gasförmig fahren läſst, worauf das Queckſilber reguliniſch übergeht und nichts in der Retorte zurückbleibt. Seine Beſtandtheile ſind nach Braacamp und Sequeira-Oliva 84,70 Queckſilberoxyd, 15,00 Schwefelſäure und 0,30 Waſſer.

§. 269.

Prüfung des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Das gelbe ſchwefelſaure Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd dürfte wohl nicht leicht einer Verfälſchung oder bedeutenden Verunreinigung unterworfen ſeyn; ſollte man es aber durch gelbe erdige oder metalliſche Stoffe verfälſcht halten, ſo wird ſich dieſes beym Glühen von etwas deſſelben in einem Gläschen oder Schmelztiegel im Freyen, wo die Queckſilberdünſte keinen Schaden thun können, entdecken laſſen, und dabey der verunreinigende Stoff als Rückſtand bleiben, da das reine Präparat völlig verflüchtigt wird.

f) Vom ſchwefelſauren Kupferoxyde mit Ueberſchuſs an Säure.

(Kupfervitriol. Blauer Vitriol. Cypriſcher Vitriol. Blauer Galitzenſtein. *Cuprum ſulphuricum oxydatum acido excedente. Vitriolum cupri. Vitriolum coeruleum. Vitriolum de Cypro* ſ. *veneris.*)

§. 270.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (Kupfervitriol) ſcheint ſchon den Griechen und Römern bekannt geweſen zu ſeyn; wenigſtens kannte die

Hauptbeſtandtheile deſſelben ſchon Galenus, der in der letzten Hälfte des zweyten Jahrhunderts nach Chriſti Geburt lebte. Wahrſcheinlich wurden die Alten mit dieſem Präparate durch ſein Vorkommen in dem Cementwaſſer, eine in den Kupferbergwerken vorkommende Auflöſung des Kupfervitriols, zuerſt bekannt. Von der Inſel Cypern (jetzt Candia), auf welcher der Kupfervitriol zuerſt bereitet wurde, führt er den Numen *Vitriolum de Cypro*.

M. ſ. hierüber Bergmann *hiſtoria chemic.* in *Opuſcul.* IV. p. 156. und Galeni *opera*, Tom. I—IV. Venet 1625. fol.

Jedoch wurde die Bereitung dieſes Salzes erſt in neuern Zeiten mehr vervollkommnet.

M. ſ. hierüber Chaptal's *Chimie appliquée aux arts*, Tom. IV. p. 108.; ſ. Trommsdorff in ſ. Journal der Pharmacie, B. 1. 2. St., und Prouſt im *Journal de Phyſique*, Tom. 59. p. 343.

§. 271.

Gewinnungsart des ſauren ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (*Cuprum ſulphuricum oxydatum acido excedente*) wird im Groſsen fabrikmäſsig ſo häufig und billigen Preiſes bereitet, daſs der Pharmaceut nur ſehr ſelten veranlaſst werden dürfte, es ſelbſt zu bereiten. Es wird theils in der Natur in manchen Kupferbergwerken Deutſchlands, Ungarns und Schwedens in dem ſogenannten Cementwaſſer aufgelöſt gefunden und daraus durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren geſchieden, theils aus geröſteten und durch Befeuchtung in der Luft verwitterten Kupferkieſen (natürliches Schwefelkupfer), oder eben ſo behandelten Kupferrohſteinen durchs Auslaugen und Kryſtalliſiren, theils durchs Schmelzen des Kupfers im Schwefel, Röſten und Verwittern deſſelben an der Luft und Auflöſen des dadurch gebildeten ſchwefelſauren Kupfers, Verdunſten und Kry-

ftallifiren der Auflöfung dargeftellt. Es trifft fich jedoch auch, dafs der Pharmaceut diefes Präparat zufällig als Nebenprodukt bey andern Arbeiten gewinnt, z. B. bey der Ausfcheidung des Silbers vom Kupfer durch Auflöfung in Salpeterfäure, wie §. 36, und bey derfelben Arbeit durch Auflöfung in Schwefelfäure, wie §. 37. angeführt worden ift. Nöthigen Falls kann auch auf die am letzten Orte angeführte Art aus Kupferfeile, Kupferfpänen und dergl. mit Beyhülfe des gereinigten Liquorrückftandes ein reiner Kupfervitriol gewonnen werden.

§. 272.

Befchreibung der Eigenfchaften des fchwefelfauren Kupferoxyds mit Ueberfchufs an Säure.

Das fchwefelfaure Kupferoxyd mit Ueberfchufs an Säure zeichnet fich durch folgende Eigenfchaften aus: Es kryftallifirt in fchön blauen, gefchobenen, parallelepipedalifchen Kryftallen, die 0,33 Säure, 0,32 Kupferoxyd und 0,35 Waffer enthalten, von welchem letztern nach Prouft der gröfste Theil mit dem Oxyde als Hydrat in demfelben enthalten ift; es fchmeckt herbe, fäuerlich zufammenziehend und ekelhaft; ift an der Luft ziemlich beftändig, in 4 Theilen Waffer mittlerer Temperatur und weniger als halb fo viel fiedendem Waffer auflöslich. Mäfsig erhitzt verliert es fein Kryftallwaffer und erfcheint bläulich weifs, nach erfolgter Anfeuchtung aber erfcheint es wieder blau; in der Glühhitze aber verliert es feine Säure, und fchwarzes Kupferoxyd bleibt zurück. Mit Ammonium im aufgelöften Zuftande in Berührung gefetzt, wird anfangs ein grünlicher Niederfchlag gefällt, der durch überfchüffiges Ammonium wieder mit herrlich blauer Farbe aufgelöft wird. Aus feiner Auflöfung wird das Kupfer durch Eifen, Zinn und Zink regulinifch abgefchieden, und mit letzterem nach Bucholz bey einem gewiffen Grade der Verdünnung der Auflöfung Meffing gebildet.

§. 273.

Prüfung des schwefelsauren Kupferoxyds mit Ueberschuss an Säure auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen, denen das abgehandelte, im Handel vorkommende Salz ausgesetzt ist, sind die durch Eisenoxyd und Zinkoxyd. Zum äusserlichen oder technischen Gebrauche können diese Beymischungen nicht schädlich werden, aber zum chemischen Gebrauche, oder zur Darstellung des ammoniumhaltigen Kupferoxyds kann man ein solches Präparat nicht anwenden, sondern man muss sich dazu des selbst bereiteten bedienen. Von der Beymischung des Eisenoxyds kann man sich folgender Maassen überzeugen: Man löse etwas davon in 6 bis 8 Theilen Wasser auf, und tröpfle bis zum Ueberschuss Aetzammonium hinzu; bleibt dabey ein schwarzer, an der Luft gelblich werdender Niederschlag, so ist die Gegenwart des Eisenoxyds bewiesen. Die Beymischung von Zinkoxyd läst sich aus Folgendem erkennen: Man zersetze eine Auflösung des einer solchen Verunreinigung verdächtigen Salzes mit Aetzkalilauge; trockne nach mehrmahligem Waschen den Niederschlag, reibe ihn mit dem vierten Theile Kohlenpulver an, und setze ihn in einem mit einem Ziegelstück wohl bedeckten Schmelztiegel heftiger, an Weissglühhitze gränzender, Rothglühhitze aus; erfolgt dadurch ein erhitzt gelb und kalt weiss aussehender Anflug an den Deckel, welcher ekelhaft metallisch schmeckt, so ist die Gegenwart des Zinkoxyds dargethan; auch kann man auf die §. 128. angeführte Art das etwa beygemischte Zinkoxyd regulinisch darstellen.

g) Vom ammoniumhaltigen schwefelsauren Kupferoxyde.

(Kupfersalmiak. Kupfervitriolsalmiak. *Cuprum ammoniato-sulphuricum* s. *Cuprum ammoniatum. Sal ammoniac. cupri. Cuprum ammoniato-vitriolatum.*)

§. 274.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die Zeit der Entdeckung und der Name des Entdeckers des ammoniumhaltigen schwefelsauren Kupferoxyds läfst sich nicht mit Gewifsheit darthun. Nur so viel läfst sich darüber sagen, dafs die Entdeckung desselben in die Zeit fällt zwischen 1757, in welchem Jahre Weissmann die Bereitung desselben zuerst beschrieb, und dem zweyten und dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, in welchem Boerhaave vorzüglich wirkte, der eine Auflösung des Kupfers im flüssigen Ammonium als Arzneymittel anwendete.

Nach Jenes Vorschrift sollte 1 Theil Kupfervitriol in 3 Unzen Wasser gelöst so viel flüssiges kohlenstoffsaures Ammonium, als zur Fällung und Wiederauflösung des Kupferoxyds nöthig, hinzugegeben und das Ganze zur Trockne eingedickt werden.

M. s. hierüber Weissmann's Abhandlung in d. *Nov. act. natur. curiosor.* 1757. p. 276.

Das vorstehende Verfahren, welches sehr fehlerhaft ist, indem dadurch das Ammonium beym Verdunsten schon wieder gröfstentheils verflüchtigt wird, wurde durch die Herausgeber der neuern *Pharmacopoea suecica* 1779 dahin verbessert, dafs die Auflösung des Kupfervitriols in kohlenstoffsaurem Ammonium nicht verdunstet, sondern sie zur Ausscheidung des dreyfachen Salzes mit Alkohol vermischt werden sollte. Dieses Verfahren nahmen späterhin Hagen, Hermbstädt, Westrumb und Trommsdorff in ihre pharma-

ceutiſch - chemiſche Handbücher auf, und letztere beide ſuchten es noch dadurch etwas zu verbeſſern, daſs ſie die Auflöſung vor dem Verſetzen mit Alkohol, mehr oder weniger durchs Verdunſten zu concentriren vorſchrieben.

M. ſ. hierüber d. *Pharmacopoea ſuecica*, edit. II. 1779. Hagen's Lehrbuch der Apothekerkunſt, 4te Ausgabe, 2. Theil, 278. Hermbſtädt's *Experiment. pharmac.* II. 307. Weſtrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, 6. Abth. S. 225. Trommsdorff's pharmaceut. Experimental - Chemie, 1796. 2. Abſchnitt, §. 71.

Die Herausgeber der 7ten Ausgabe der Edinburger Pharmacopöe glaubten, die bis dahin bekannten Vorſchriften zur Bereitung des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds durch folgende zu verbeſſern. 2 Theile chemiſch reiner Kupfervitriol ſollten mit 3 Theilen trocknem unvollkommen kohlenſtoffſauren Ammonium durch etwas Waſſer befeuchtet ſo lange in einem gläſernen Mörſer, bis kein Aufbrauſen mehr erfolge, gerieben, und hierauf zwiſchen Löſchpapier geſchlagen, getrocknet werden. Ein Verfahren, das gewiſs nicht geeignet ſeyn kann, zu einem ſichern Reſultate zu führen; indem man nie wiſſen kann, ob man eine wahre dreyfache Verbindung des Ammoniums, Kupferoxyds und der Schwefelſäure habe.

M. ſ. hierüber Lewis allgemeines engliſches Dispenſatorium, III. 215.

1799 machte Acoluth ein Verfahren bekannt, dieſes Mittel zu bereiten, das wenig oder nichts mehr zu wünſchen übrig läſst.

Bucholz, der dieſes Verfahren 1807 prüfte, fand es völlig praktiſch und bis auf Weniges unverbeſſerlich. Zugleich entdeckte er bey den deshalb angeſtellten Verſuchen mehrere Eigenſchaften deſſelben.

M. f. hierüber Acoluth's Abhandl. in Trommsdorff's Journal für die Pharmacie 6ten Bandes 2. St. 1799. S. 75—77. und Bucholz Tafchenbuch f. Scheidekünftler und Apotheker f. 1808. S. 85—113.

§. 275.

Befte Bereitungsart des ammoniumhaltigen fchwefelfauren Kupferoxyds.

Das befte Verfahren, das ammoniumhaltige fchwefelfaure Kupferoxyd (*Cuprum ammoniato-fulphuricum oxydatum*) zu bereiten, dürfte folgendes feyn: In ein fauberes Glas gebe man 1 Theil gepülvertes, von Zinkoxyd freyes fchwefelfaures Kupferoxyd mit Ueberfchufs an Säure (Kupfervitriol), fetze hierauf allmählig unter öfterem Umfchütteln Aetzammoniumflüffigkeit (*Liquor ammonii cauftici*) bis zur Wiederauflöfung des anfangs niederfallenden Kupferoxyds hinzu, welcher Zweck durch $3\frac{1}{2}$ Theile des letztern, wenn fie nach der oben §. 178. gegebenen Vorfchrift bereitet worden ift, erreicht feyn wird. Zu der erhaltenen Auflöfung, die, wenn fie nicht klar ift, vorher filtrirt werden mufs, fetze man in einem Glafe mit etwas weiter Mündung 8 Theile Weinalkohol mit der nöthigen Behutfamkeit, dafs beide Flüffigkeiten unvermifcht über einander ftehen. Nach einem ruhigen Stehen von 12 Stunden wird man eine anfehnliche Menge ziemlich grofser, $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll langer Kryftalle von gefättigt himmelblauer Farbe ausgefchieden finden, und man wird bey genauer Beobachtung bemerken, dafs fie an der Gränze beider einander berührenden Flüffigkeiten entfprangen. Wenn fich diefe nicht mehr vermehren, fo bringe man beide Flüffigkeiten in gröfsere Berührung mit einander; man wird finden, dafs fich hierdurch noch eine anfehnliche Menge unferes Präparats in klein kryftallinifcher Form ausfcheiden, und nur eine fehr geringe Menge nebft etwas fchwefelfaurem Ammonium aufgelöft bleiben wird, welche auch durch mehr Alko-

hol nicht abzuſondern iſt. Man trockne das erhaltene Produkt ſchnell zwiſchen ſauberem Löſchpapier, in trockner, aber nicht zu warmer Luft, und hebe es in ſauberen mit Glasſtöpſeln verſehenen Glasfläſchchen gegen Licht und warme Luft wohl verwahrt auf. Man wird von der angeführten Menge beynahe einen Theil ammoniumhaltiges ſchwefelſaures Kupferoxyd erhalten. Aus der geiſtigen Flüſſigkeit läſst ſich der Weingeiſt durch Deſtillation wieder gewinnen.

Verfährt man auf die angezeigte Weiſe mit kohlenſtoffſaurem Ammonium, ſo erhält man nach Bucholz ein Quadrupelſalz, das auſser den angezeigten Stoffen noch einen Antheil Kohlenſtoffſäure in ſeiner Miſchung hat, und dadurch einige andere Eigenſchaften als das erſtere beſitzt.

§. 276.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Wenn Aetzammoniumflüſſigkeit allmählig zu dem ſchwefelſauren Kupferoxyde mit Ueberſchuſs an Säure geſetzt wird, ſo wird anfangs letzteres vollkommen zerlegt und Kupferoxyd mit einem Antheile von Schwefelſäure ausgeſchieden, bey fortgeſetztem Zuſatz von Ammonium aber letzteres wieder aufgelöſt, ſo daſs das Ganze nun eine dreyfache Verbindung von Kupferoxyd, Schwefelſäure und Ammonium bildet, in welcher das letztere ſehr vorwaltet. Wird dieſer Flüſſigkeit auf die angeführte Art und in dem angeführten Verhältniſſe Alkohol zugeſetzt, ſo entzieht dieſer der Auflöſung allmählig Feuchtigkeit, oder bildet vielmehr mit der Auflöſung allmählig ein immer ſtärkeres geiſtiges Gemiſch, ſo daſs die darin unauflösliche dreyfache Verbindung ſich auszuſcheiden genöthigt wird, und nun einen geringen Antheil freyes Ammonium enthält, wobey ſie ſich bey einem ruhigen und allmähligen Vermiſchen zu gröſsern regelmäſsiger gebildeten Maſſen vereinigt ausſchei-

det; da ſie bey einem ſtürmiſchen oder ſchnellen Vermiſchen des Alkohols mit der ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferauflöſung nur in kleinen pulverigen Kryſtallen ſich ausſcheidet. Durch Hülfe des aufgelöſt gebliebenen Antheils Ammonium wird ein geringer Antheil der dreyfachen Verbindung in der geiſtigen Flüſſigkeit aufgelöſt gehalten, mit einem Antheile ſchwefelſaurem Ammonium, das nicht in die Miſchung des dreyfachen Salzes eingegangen iſt.

Das in Rede ſtehende Tripelſalz muſs deshalb ſorgfältiger vor der Luft aufbewahrt werden, weil es in freyer, beſonders etwas warmer Luft leicht einen groſsen Theil ſeines Ammoniums verliert, und dadurch eine unvollkommene Zerlegung erleidet.

§. 277.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Das ammoniumhaltige ſchwefelſaure Kupfer läſst ſich durch ein ruhiges Kryſtalliſiren auf die §. 276 angezeigte Art in anſehnlichen, den Salpeterkryſtallen etwas ähnlichen Kryſtallen darſtellen; bey einer ſtürmiſchen Ausſcheidung aus der Auflöſung hingegen nimmt es die Geſtalt kleiner Spieſschen an, welche verſchiedene Kryſtalle übrigens beiderſeits, glänzend geſättigt himmelblau oder mehr laſurblau ausſehen. Sie ſchmecken ſcharf ammonialiſch und ekelhaft zuſammenziehend metalliſch; ſie ſind in $1\frac{1}{2}$ halb ſo viel kaltem Waſſer als ſie wiegen, auflöslich, und die Auflöſung nimmt dabey einen Geruch von freyem Ammonium an. Durch einen gröſsern Zuſatz von Waſſer erleiden ſie eine Zerlegung, indem eine höchſt ſchwer auflösliche bläulich grüne Verbindung mit einem geringen Antheile von Ammonium und eine leicht auflösliche mit einem Ueberſchuſs von Ammonium entſteht; ſie dunſten an freyer, beſonders warmer Luft, Ammonium aus, und werden durch die-

ſen Verluſt an freyem Ammonium allmählig unauflöslich. Bey einem mäſsigen Erhitzen entweicht das Ammonium, und ein dunkel apfelgrüner Rückſtand, ſchwefelſaures Kupfer mit Ueberſchuſs an Oxyd, bleibt zurück. Bey ſtärkerer Hitze aber geht das Ammonium in Verbindung mit Schwefelſäure als ſchwefelſaures Ammonium fort. Während deſſen ſchmilzt die Maſſe ſchäumend und als eine ſchwarze ölartige Flüſſigkeit flieſsend. Endlich entwickelt ſich ſchwefelige Säure und nach einem einige Minuten gedauerten Glühen bleiben 48 Procent braunes Kupferoxyd zurück, das noch einen geringen Antheil ſchwefelſaures Kupferoxyd und Kupferoxydul mit Ueberſchuſs an Oxyd enthält. In Waſſer aufgelöſt und mit Salzſäure allmählig in Berührung geſetzt, erfolgt nach Abſonderung der freyen Salzſäure ein bloſs blauer Niederſchlag. Beym Verdunſten der Auflöſung dieſes Salzes erfolgt Entweichung des freyen Ammoniums, die bey der Siedhitze mit Ausſcheidung von braunem Kupferoxyde und bey langſamem Verdunſten mit der von blauer dreyfacher Verbindung mit einer geringen Menge Ammonium begleitet iſt. Uebrigens iſt dieſes Salz ein ſchönes und ſicheres Reagens auf Arſenikgehalt, welchen es durch einen bloſs grünen Niederſchlag in Flüſſigkeiten darthut. Das mit kohlenſtoffſaurem Ammonium bereitete unterſcheidet ſich von dem hier beſchriebenen bloſs durch ſeinen Gehalt an Kohlenſtoffſäure, geringere Auflöslichkeit und geringern Gehalt an Kupferoxyd.

§. 278.

Prüfung des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds, auf mögliche Verunreinigungen.

Verunreinigungen oder unvollkommene Beſchaffenheiten des Kupferammoniums laſſen ſich wohl nur zwey annehmen: 1) die, wenn es nicht wohl verwahrt, oder durch Verdunſtung bereitet, ſein freyes Ammonium

verloren hat; 2) die, wenn es durch bloſses Reiben des ſchwefelſauren Kupfers mit kohlenſtoffſaurem Ammonium iſt bereitet worden.

Die erſte giebt der Mangel der ſchön blauen Farbe, des ammonialiſchen Geruchs und der Auflöslichkeit in wenigem Waſſer, und die Gegenwart einer grünlichen und pulverigen Beſchaffenheit zu erkennen.

Die zweyte entdeckt der Mangel gehöriger kryſtalliniſcher Beſchaffenheit in Verbindung mit Aufbrauſen beym Vermiſchen mit Salzſäure oder Schwefelſäure.

h) Vom ſchwefelſauren Eiſenoxydule.

(Schwefelſaures Eiſen. Eiſenvitriol. Eiſenſalz. Grünes ſchwefelſaures Eiſen. *Ferrum ſulphuricum oxydulatum. Ferrum ſulphuricum. Vitriolum martis. Sal martis. Ferrum ſulphuricum viride.*)

§. 279.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul im unreinen Zuſtande (gemeiner grüner Vitriol) ſcheint ſchon den Alten bekannt geweſen zu ſeyn; doch läſst ſich nichts Beſtimmtes hierüber ausmitteln. Nur mit Gewiſsheit läſst ſich darthun, daſs man das grüne ſchwefelſaure Eiſen im dritten Jahrhundert nach Chriſti Geburt ſchon kannte, wahrſcheinlich dadurch, daſs man es in den Eiſengruben ſchon gebildet vorfand.

M. ſ. hierüber Bergmann *de primordiis chemiae* in Vol. IV. ſeiner *Opuſcul. phyſic. chemic.* §. VI. p. 82.

Albert von Bollſtädt, der vorzüglich im Anfange des 13ten Jahrhunderts thätig war, kannte den grünen Vitriol beſtimmter, und aus einer Stelle ſeiner Werke erſieht man, daſs er damahls ſchon verſchiedene Namen hatte: *viride atramentum* und *vitriolum.*

M. ſ. hierüber deſſen Schrift *de rebus metallicis*, B. V. C. 1. S. 380 — 381.

Basilius Valentinus, der in der ersten Hälfte des 15ten Jahrhunderts sich auszeichnete, gedenkt nicht nur schon mehrerer existirender Vitriolsieder Tyrols, Ungarns und Deutschlands, sondern er beschreibt auch ganz deutlich das Verfahren, sich durch Auflösung des Eisens in verdünntem Vitriolöle ein reines schwefelsaures Eisen zu bereiten.

M. s. hierüber d. letztes Testament I. S. 22.; s. d. IV. Band von den Handgriffen u. s. f. S. 296. Vom Partikular *Martis* u. s. f. u. d. Offenbarung verborgener Handgriffe, S. 327.

§. 280.

Beste Bereitungsart des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das reine schwefelsaure Eisenoxydul (*Ferrum sulphuricum oxydulatum*) zum medicinischen Gebrauche darzustellen, verfährt man am besten wie folgt: In einen saubern gläsernen Kolben gebe man 2 Theile reines, von Kupfer freyes gefeiltes Eisen, übergiefse es mit 3 Theilen durch 12 Theile Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure, und lasse alles ruhig stehen, bis man keine merkliche Einwirkung der Säure auf das Eisen mehr durch Entwickelung von Wasserstoffgas entdecken kann; hierauf setze man das Gefäfs mit der Mischung noch 1 bis 2 Stunden auf warmen Sand, seihe alsdann die Auflösung durch ein sauberes Filter, verdunste das Flüssige in einem sauberen eisernen Kessel oder Pfanne bey gelinder Wärme bis zu dem Punkte, bey welchem etwas davon herausgenommen und abgekühlt kleine Krystalle fahren läfst, und stelle jetzt die Auflösung in einer sauberen irdenen Schale an einem kühlen Orte zum langsamen und ruhigen Erkalten hin. Die hierdurch binnen 24 bis 48 Stunden angeschossenen Krystalle gebe man, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen und abgetröpfelt ist, zum schnellen und vollkommenen Trocknen auf ein einige Mahle erneuertes Fliefspapier, trockne sie an einem luftigen Orte, und hebe sie schnell gegen den Zutritt der Luft in einem

ſauberen, wohl zugebundenen Glaſe an einem kühlen Orte auf. Die von den erſten Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit verdunſte man ſo oft, und ſondere das noch aufgelöſte ſchwefelſaure Eiſenoxydul durchs Kryſtalliſiren auf gleiche Weiſe aus, als ſich noch etwas davon ausſcheiden läſst.

Anſtatt der Schwefelſäure kann man ſich mit Vortheil bey dieſer Arbeit des Liquor- oder Schwefelätherrückſtandes bedienen, und auf die angezeigte Art verfahren.

Das im Handel vorkommende ſchwefelſaure Eiſenoxydul, welches nicht zum mediciniſchen und rein chemiſchen Gebrauche angewendet werden darf, weil es gröſstentheils Zinkoxyd und Kupferoxyd in ſeiner Miſchung hat, wird im Groſsen auf eigenen Vitriolhütten dadurch gewonnen, daſs die von einem Antheile Schwefel durchs Röſten befreyeten Schwefelkieſe (Schwefeleiſen) befeuchtet der Luft ausgeſetzt werden, wodurch der Schwefel und das Eiſen allmählig durch den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft und des Waſſers geſäuert, in Eiſenoxydul und Schwefelſäure verwandelt werden, und nun durchs Auslaugen mit Waſſer, Verdunſten der Lauge und Abkühlen, in Kryſtallen dargeſtellt werden kann.

§. 281.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des reinen ſchwefelſauren Eiſenoxyduls.

Was bey Auflöſung des Eiſens in Schwefelſäure die Auflöſung und die dabey Statt findende Entwickelung von Waſſerſtoffgas bewirke, iſt ſchon §. 18., ſo weit es der Stand der Wiſſenſchaft erlaubt, erklärt worden. Was das vorgeſchriebene ſchnelle und vollkommene Trocknen der entſtandenen Kryſtalle zwiſchen Flieſspapier, und das baldige Aufbewahren derſelben in wohlverwahrten Gefäſsen an kühlen Orten anbelangt, ſo ſind

solche deshalb nothwendig, damit sie nicht an der Luft durch stärkere Oxydation eines Theils Eisenoxyduls rothgelb oder durch Verlust von Krystallwasser an der Oberfläche grünlich weiss, dadurch unansehnlich und von andererer Wirksamkeit werden, welches erstere der Fall leicht ist, wenn die Krystalle feucht, zu lange der Luft ausgesetzt bleiben, und das letzte, wenn die Luft, besonders erwärmt, freyen Zutritt hatte.

§. 282.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das schwefelsaure Eisenoxydul schiesst in schönen geschobenen rhomboidalen Säulen an, die durchsichtig sind, eine schmaragdgrüne, ins Bouteillengrüne ziehende Farbe haben, an der Luft auf der Oberfläche zu einem weissen Pulver zerfallen, und wenn sie lange der Luft ausgesetzt bleiben, auf der Oberfläche rothgelb und unansehnlich werden. Es schmeckt metallisch, zusammenziehend süsslich, und reagirt stark als Säure. In der Hitze verliert es anfangs sein Krystallwasser, verwandelt sich in eine weisse Masse, und wird alsdann bey einem stärkern durch Glühhitze bewirkten Feuersgrade beynahe vollkommen unter Entwickelung von Schwefelsäure, schwefeliger Säure und Sauerstoffgas zerlegt, so dass blos Eisenoxyd mit einem Hinterhalte von Schwefelsäure (*Colcothar*, *Caput mortuum vitrioli*) zurückbleibt. Es bedarf nur 2 Theile kaltes und $\frac{3}{4}$ heisses Wasser zu seiner Auflösung, ja es zerfliesst sogar beym Erhitzen selbst in seinem eigenen Krystallwasser. Aus der Auflösung desselben sondert sich allmählig an der Luft ein gelbes pulverförmiges, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd aus. In Weinalkohol ist es unauflöslich. Es enthält in 100 Theilen 23 Theile Eisenoxydul, 39 Theile Schwefelsäure, und 38 Theile Wasser. Alkalien schlagen daraus einen anfangs grün-

lich weifsen, bei einem gröfsern Zufatz von Kali dunklern, und bey einem einige Zeit daurenden Sieden fchwarz werdenden Niederfchlag nieder.

§. 283.

Prüfung des fchwefelfauren Eifenoxyduls auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälfchungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälfchungen des fchwefelfauren Eifenoxyduls find gewöhnlich nur folgende: 1) die Verunreinigung durch einen röthlich gelben Ueberzug von fchwefelfäurehaltigem Eifenoxyd, und durch einen grünweifsen Befchlag oder Pulver; 2) die durch Unterfchiebung eines gemeinen fchwefelfauren Eifenoxyduls, in welchem Falle diefes Salz gewöhnlich Kupfer- und auch Zinkoxyd, wenn der Vitriol von Goslar herkommt, enthält.

Die erfte Art der Verunreinigungen giebt der Augenfchein zu erkennen; die zweyte, die durch gemeinen Eifenvitriol, läfst fich folgender Maafsen entdecken: Der Kupfergehalt, den in diefem Falle das fchwefelfaure Eifenoxydul gemeiniglich mehr oder weniger enthält, läfst fich theils fchon aus der blaulich grünen Befchaffenheit der Kryftalle errathen, ficher aber dadurch beftimmen, wenn man etwas davon in 4 Theilen Waffer auflöft und ein, einige Minuten oder länger hineingetauchter polirter Eifenftab mit einer Kupferrinde überzogen wird. Der mögliche Zinkgehalt eines folchen Salzes beftätigt fich folgender Maafsen: Man löfe einen Theil eines folchen Salzes in 12 Theilen Waffer auf, fchlage fämmtliches Oxyd durch kohlenftofffaures Kali nieder, wafche den Niederfchlag wohl mit Waffer aus, glühe ihn hierauf gelinde, vermifche ihn jetzt innigft mit dem vierten Theile Kohlenpulver, und erhitze das Ganze auf die §. 128. angegebene Weife. Ein hierdurch in dem Retortenhalfe auffteigender Anflug von metallifchem Zink oder weifsem Zinkoxyd wird die Gegenwart des Zinks nicht verkennen laffen.

i) Vom schwefelsauren Zinkoxyde.

(Zinkvitriol. Weisser Vitriol. Vitriolsaures Zink. Weisser Galitzenstein. Weisser Kupferrauch. *Zincum sulphuricum oxydatum. Vitriolum zinci. Vitriolum album. Zincum vitriolatum. Chalchantum album.*)

§. 284.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Dass das schwefelsaure Zinkoxyd bereits im vierzehnten Jahrhundert in Kärnthen aus schwefelhaltigem Zinke bereitet wurde, ist bekannt; allein bestimmt lässt sich weder der Erfinder, noch die Zeit der Erfindung angeben.

M. s. hierüber Basil. Valentinus chymische Schriften, S. 800., und Wiegleb's Uebersetzung von Bergmann's Schrift *de primordiis chemiae*, S. 220 in d. Note i., und am a. O. S. 169. Note k.

1574 wurde auch der weisse Vitriol im Rammelsberge bey Goslar aus Zinkerzen zu bereiten angefangen.

M. s. h. a. a. O. S. 169.

Theophrastus Paracelsus, der in der ersten Hälfte des 16ten Jahrhunderts lebte, behandelte schon den Zinkvitriol der Fabriken auf dem nassen Wege durchs Kochen im aufgelösten Zustande mit gekörntem Zink, um ihn dadurch gereinigt darzustellen, welcher gereinigte und krystallisirte Zinkvitriol lange den Namen *Gilla Paracelsi* führte und als Brechmittel gebraucht wurde.

M. s. hierüber dessen Schrift *de vitriolis*, in mehrern Ausgaben seiner sämmtlichen Schriften.

1735 entdeckte endlich Brandt in Schweden die wahre Natur des schwefelsauren Zinks und lehrte es auch künstlich aus Schwefelsäure und Zink zusammen-

setzen. Mit welchem Gegenstande sich zu gleicher Zeit auch Hellot in Frankreich beschäftigte.

M. s. h. die Schriften der königl. Gesellschaft zu Upsala im neuen chem. Archiv B. II. 299—309., und d. chemischen Abhandl. d. königl. Akad. d. Wiss. zu Paris 1735. im n. chem. Arch. B. IV. 118—124. 133—141.

Um den gemeinen im Handel vorkommenden Zinkvitriol von Kupfer und Eisen gereinigt darzustellen, hat man in neuern Zeiten verschiedene Methoden versucht, unter welchen das ältere Verfahren von Paracelsus durchs Kochen des aufgelösten schwefelsauren Zinkoxyds mit regulinischem Zink, das aber doch nicht fähig ist, alles Eisenoxydul auszuscheiden, wenn gleich das Kupfer dadurch ausgeschieden wird, immer noch das bessere ist.

M. s. hierüber Reuſs *Dispensatorium univers.* II. 1372.; s. Scherf's *Dispensatorium Lippiacum* II. 217.

Endlich lehrte Schrader 1811 ein besseres Verfahren, das schwefelsaure Zink durchs Sieden mit etwas Salpetersäure und Behandeln mit Aetzkali von jedem Hinterhalte von Eisenoxyd zu befreyen, welches zum Theil bey dem §. 285. angeführten Verfahren, den Zinkvitriol gereinigt darzustellen, angeführt, und von Bucholz gröſstentheils richtig befunden worden ist.

M. s. h. Bucholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker f. 1812. S. 182 u. f.

§. 285.

Beste Verfahrungsarten, ein reines schwefelsaures Zinkoxyd zu bereiten.

Das schwefelsaure Zinkoxyd (*Zincum sulphuricum oxydatum*), welches im Handel sehr wohlfeilen Preises vorkommt, und das vorzüglich zu und bey Goslar aus den, Schwefel, Kupfer, Eisenkies, Silber und Bley enthaltenden Zinkerzen durchs Rösten, Verwittern, Auslaugen der verwitterten Massen, Eindicken

der dadurch erhaltenen Salzlauge bis zu dem Punkte, bey welchem das Salz daraus kryſtalliſirt, Schmelzen der erhaltenen Kryſtalle für ſich und Umrühren der geſchmolzenen Salzmaſſe bis zum Erſtarren gewonnen und, in Form von groſsen Broden oder Zuckerhüten gebracht, verſchickt wird, iſt immer ſehr kupfer- und eiſenhaltig, ſo daſs es, auſser zu einigen techniſchen Zwecken, nicht wohl zum mediciniſchen und rein chemiſchen Gebrauche angewendet werden kann und dazu erſt gereinigt werden muſs. Man kann ſich dazu folgender zwey Verfahrungsarten bedienen:

α.

Erſte Verfahrungsart. 16 Theile gemeines käufliches ſchwefelſaures Zinkoxyd löſe man in 48 Theilen ſiedenden Waſſers in einem geräumigen Kolben auf, ſetze der Auflöſung zur Ausſcheidung des Kupferoxyds ein Theil Zinkmetall hinzu und laſſe das Ganze eine halbe Stunde ſieden; hierauf gebe man die Flüſſigkeit zur Abſonderung des Zinkmetalls des ausgeſchiedenen Kupfers und eines Antheils rothgelben Eiſenoxyds auf ein Filter, gebe die filtrirte Flüſſigkeit noch heiſs in das vorige Gefäſs zurück und verdunſte ſie ſo weit, bis das aufgelöſte ſchwefelſaure Zinkoxyd anfängt ſich auszuſcheiden. Jetzt ſetze man 1 Theil reine Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere hinzu und laſſe das Ganze noch eine halbe Stunde oder ſo lange ſieden, bis die Auflöſung anfängt breyig zu werden. Iſt durch dieſes Verfahren das Eiſenoxydul, welches beym ſchwefelſauren Zinke war, vollkommen oxydirt worden, ſo ſetze man zur Auflöſung des ausgeſchiedenen Salzes wieder 64 Theile Waſſer hinzu, bringe das Gemiſch mit einem bis zwey Theilen reinem Zinkoxyde zum ſchwachen Sieden und erhalte es darin 1 Stunde lang; alsdann filtrire man es noch heiſs und verdunſte es, wenn es nöthig iſt, in einer porcellanenen Schale oder in dem vorigen Glasgefäſse bis zu dem Punkte, bey welchem etwas der er-

kalteten Flüſſigkeit Kryſtalle zeigt. Nun ſtelle man es zum ruhigen Erkalten wohlbedeckt in einer flachen irdenen oder gläſernen Schale einige Tage bey Seite, trockne die angeſchoſſenen Kryſtalle, nachdem man die Flüſſigkeit davon abgegoſſen hat, zwiſchen ſauberem Löſchpapier und hebe ſie in einem ſauberen Glaſe auf. Mit der rückſtändigen Flüſſigkeit verfahre man zur fernern Abſonderung des noch aufgelöſten Salzes, wie vorhin angeführt worden iſt, ſo lange als ſich noch Kryſtalle des ſchwefelſauren Zinkoxyds abſondern. Sollte etwa das ſchwefelſaure Zinkoxyd nicht gut bey gehörigem Verdunſten der Lauge kryſtalliſiren, ſo ſetze man der Flüſſigkeit den $\frac{1}{128}$ Theil des in Arbeit genommenen ſchwefelſauren Zinkoxyds Schwefelſäure hinzu, und verfahre übrigens wie vorhin, waſche aber die erhaltenen Kryſtalle jedes Mahl mit etwas kaltem Waſſer ſchnell ab.

β.

Zweyte Verfahrungsart. Man löſe 16 Theile gemeines käufliches ſchwefelſaures Zinkoxyd in der achtfachen Menge Waſſer auf, ſtelle die Auflöſung in einer irdenen flachen Schale, in welcher ſie nur 1 bis 2 Zoll hoch ſteht, an einem gegen Schmutz und Staub geſicherten Orte, an die Luft und laſſe ſie dieſer 4 bis 6 Monate ausgeſetzt, unter öfterem Bewegen der Auflöſung zur Erneuerung der Oberfläche derſelben, ſtehen. Wenn dadurch das Eiſenoxydul vollkommen in Oxyd verwandelt worden iſt, ſo ſetze man das Gefäſs auf warmen Sand und behandle es zur Abſcheidung mit einem Theile Zinkmetall, wie vorhin gemeldet, füge hierauf $\frac{1}{2}$ Theil Zinkoxyd zu der abfiltrirten Flüſſigkeit, und ſondere durch das vorhin angegebene Verfahren auch das Eiſenoxyd und endlich das eiſenoxyd- und kupferoxydfreye ſchwefelſaure Zinkoxyd aus.

Auch kann man, doch weniger vortheilhaft, ein von Kupferoxyd ganz und von Eiſenoxyd beynahe völlig rei-

reines schwefelsaures Zinkoxyd gewinnen, wenn man in durch 4 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure so viel Zinkmetall auflöst, als dieses auflösen kann, die Auflösung filtrirt und durchs Verdunsten und Abkühlen zum Krystallisiren befördert.

Noch läfst sich durchs Auflösen der Abgänge bey der Bereitung des Zinkoxyds (§. 147.) im Liquor- oder Schwefeläther-Rückstande, und übrigens gehöriges Behandeln und Kochen der Auflösung mit etwas Zinkoxyd, ein ziemlich reines schwefelsaures Zinkoxyd gewinnen.

§. 286.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den oben angeführten beiden Verfahrungsarten, ein kupfer- und eisenfreyes schwefelsaures Zinkoxyd zu bereiten.

Wenn das unreine, käufliche, schwefelsaure Zinkoxyd im aufgelösten Zustande mit Zinkmetall in Berührung gesetzt wird, so findet eine Anziehung des Sauerstoffs des Kupferoxyds durch das Zinkmetall Statt, und das Kupfer wird metallisch abgeschieden, während dessen das oxydirte Zink von der Säure, welche das Kupferoxyd vorher aufgelöst hatte, aufgelöst wird. Zugleich wird auch ein Antheil vollkommenes Eisenoxyd durch das aufgelöst werdende Zinkmetall ausgeschieden. Durch den Zusatz von Salpetersäure zu der durchs Filter vom Kupfer und einem Antheil Eisenoxyd geschiedenen Auflösung, und gehöriges Erhitzen, wird das beym schwefelsauren Zinkoxyde noch befindliche Eisenoxydul vollkommen oxydirt, indem ein Antheil des Sauerstoffs der Salpetersäure sich damit verbindet, und die Sauerstoff-ärmere Salpetersäure als Salpetergas entweicht. Durch diese vollkommene Oxydation des Eisens wird seine Verwandtschaft zur Schwefelsäure so geschwächt, dafs es nun sehr leicht durch das Zinkoxyd auf die angezeigte Art davon getrennt werden kann, welches der Fall bey dem blofsen Eisenoxydule nicht ist.

Wenn schwefelsaures Eisenoxydul im aufgelösten Zustande lange dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, so wird das Eisenoxydul dadurch allmählig vollkommen oxydirt, dass es Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft anzieht, welcher Erfolg nun auch bey dem schwefelsauren Eisenoxydule, womit das schwefelsaure Zinkoxyd verunreinigt ist, Statt findet. Es erfolgt also dadurch nur sehr langsam das, was beym Sieden mit Salpetersäure bewirkt wird. Das Uebrige bey dieser zweyten Verfahrungsart, nämlich die Ausscheidung des Kupfers durch Zink, und des Eisenoxyds durch Zinkoxyd, erfolgt nach denselben vorhin angegebenen Grundsätzen.

Der Vorgang bey der Ausbildung des schwefelsauren Zinks durchs Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, findet in dem §. 18. Gesagten seine Erklärung.

§. 287.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Zinkoxyds.

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt in ungefärbten vierseitig säulenförmigen Krystallen, die vierseitig zugespitzt sind. Es hat einen herben, säuerlich zusammenziehenden Geschmack, ist in 2 bis 3 Theilen kaltem, und weit weniger heissem Wasser auflöslich; denn es zerfliesst schon in seinem eigenen Krystallwasser. In Alkohol ist es unauflöslich; an der Luft verwittert es nur wenig, und in starker Glühhitze verliert es seine Säure, die als Schwefelsäure, schwefelige Säure und Sauerstoffgas entweicht, wobey das Zinkoxyd zurückbleibt. Es enthält nach Kirwan in 100 Theilen 40 Theile Zinkoxyd, 20,5 Schwefelsäure, und 40 Theile Wasser. In einer hinreichenden Menge Aetzammoniumflüssigkeit wird anfangs ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der alsdann wieder vollkommen aufgelöst wird. Aetzkali schlägt daraus einen weissen Niederschlag nieder.

§. 288.

Prüfung des schwefelsauren Zinkoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Das reine schwefelsaure Zinkoxyd ist wohl nur der Verunreinigung durch gemeines, käufliches, oder doch nicht gehörig gereinigtes, und durch Auflösen blofs besser krystallisirtes kupferoxyd- und eisenoxydhaltiges schwefelsaures Zinkoxyd ausgesetzt. Ob das eine oder das andere der Fall sey, läfst sich schon an der äufsern Form und Farbe erkennen: das im Handel vorkommende gemeine hat die Form des Zuckers oder grofser Bruchstücke, die aus lauter kleinen unkenntlich zusammengefügten Kryställchen bestehn, und entweder gelblich oder grünlich weifs und undurchsichtig sind; das durch blofse Krystallisation gereinigte hat zwar deutlichere Krystallform, ist aber doch noch etwas gelblich oder blau grünlich gefärbt. Bestimmter aber erfährt man, ob man ein kupferoxyd- oder eisenoxydhaltiges schwefelsaures Zinkoxyd vor sich hat, auf folgende Weise: Man löse etwas eines solchen der Verunreinigung verdächtigen Salzes in 3 bis 4 Theilen Wasser in einem Gläschen auf, stelle in solche Auflösung ein blankes Stäbchen Eisen, und lasse es damit an einem etwas warmen Orte $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in Berührung; war auch nur eine Spur Kupferoxyd zugegen, so wird sich solche durch einen Ueberzug von Kupfer auf dem Eisenstäbchen zu erkennen geben. Man löse abermahls etwas gedachten Salzes in 4 bis 6 Theilen Wasser auf, und tröpfle einige Tropfen Galläpfeltinctur hinzu: erfolgt dadurch eine bläuliche oder violette Farbe der Mischung, so ist dieses der Beweis von vielem gegenwärtigen Eisenoxyde; erfolgt dieses aber nicht, und findet erst durch Zusatz von Kali ein weifser, ins Violette ziehender Niederschlag Statt, so enthält das schwefelsaure Zinkoxyd nur eine Spur Eisenoxyd. Auch auf folgende Weise läfst sich die Gegenwart von etwas Eisenoxyd bey unserem Salze ent-

decken: Man gebe $\frac{1}{2}$ Unze Aetzammoniumflüssigkeit in ein sauberes Gläschen, zerreibe 5 bis 6 Gran des zu prüfenden Salzes zu einem feinen Pulver, und setze solches jener allmählig unter Umschütteln hinzu; erfolgt dadurch eine vollkommen klare Auflösung, ohne einen pulverigen Rückstand, so ist es als rein von Eisenoxyd anzusehen; gegentheils enthält es, wenn ein weisslicher ins Gelbliche ziehender Rückstand bleibt, Eisenoxydul, und bey der Erscheinung eines rothgelben oder gelbrothen, Eisenoxyd. Zu bemerken ist es aber, dass sich nur eine Spur von Eisenoxyd nicht durch diese letzte Probe beym schwefelsauren Zinkoxyde entdecken lasse.

B.

Von den salpetersauren Salzen.

(*Salia nitrica.*)

a) Vom salpetersauren Kali.

(Salpeter. *Kali nitricum. Nitrum.*)

§. 289.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die Meinungen der Gelehrten über den fraglichen Gegenstand, ob die Alten: Griechen, Römer, Aegypter und andere, in irgend einer Beziehung das salpetersaure Kali gekannt haben, scheinen getheilt zu seyn. Da aber nicht nur bereits Geber oder Dschafar der Araber, im 8ten Jahrhundert nach Christi Geburt, sich des Salpeters zur Bereitung der Salpetersäure und des Königswassers bedient hat, sondern es auch ferner eine notorisch bekannte Sache ist, dass der natür-

liche Salpeter in grofsen Mengen in verfchiedenen Gegenden Afiens, Afrika's und Europa's, befonders in Aegypten, Oftindien, Tibet, Italien, Ungarn und Spanien, fich auf der Oberfläche der Erde erzeugt; folglich leicht entdeckt und durch irgend einen oder den andern Zufall als ein befonderer Stoff unterfchieden werden konnte; und Chinefen fchon vor Ankunft der Europäer im 16ten Jahrhundert, nach dem Zeugniffe von Martini, den Salpeter und das fchreckliche Produkt daraus, das Schiefspulver, gekannt haben: fo ift es nicht unwahrfcheinlich, dafs, wenn auch die Griechen und Römer nicht, doch andere alte Nationen, als: die befonders in manchen wiffenfchaftlichen Dingen fehr erfahrenen Aegypter, Oftindier, Phönicier u. a., den Salpeter, wiewohl nur unvollkommen, feinen Eigenfchaften nach gekannt haben.

M. f. hierüber *Hiftoria Sinenfis*, f. das *Liber fornacum*. Cap. 9.

Das Vorfinden des falpeterfauren Kali im ausgebildeten Zuftande, an Felfen oder Bergen, veranlafste feine lateinifche Benennung *Sal petrae*, die im Deutfchen durch Zufammenziehung in Salpeter verwandelt wurde. Nach Einigen foll auch der Name *Nitrum* im 17ten Jahrhundert von *Natron* abgeleitet worden feyn, obfchon Roger Baco im 13. Jahrhundert den Salpeter unter dem Namen *Nitrum* gekannt zu haben fcheint.

M. f. hierüber Wiegleb's Ueberfetzung von Bergmann's *Primordiis Hiftoriae chemiae* S. 216, und in der Note c.

Wer zuerft auf den Gedanken gekommen fey, den Salpeter auf die Art zu erzeugen, wie er gegenwärtig künftlicher Weife auf Salpeterplantagen erzeugt wird, läfst fich nicht mit Gewifsheit beftimmen; nur fo viel läfst fich darüber fagen, dafs man lange vor Glauber, der 1656 diefe Kunft zu verbeffern bemühet war, fie kannte. Freylich wurde fie erft in neueften Zeiten zur gröfsern Vollkommenheit gebracht.

M. f. h. Simon, Kunft Salpeter zu machen *etc.* Dresden 1771; u. Kornette, königl. franzöfifche Inftruction zum beffern Betrieb des Salpeterwefens, nebft einer Abhandlung vom Salpetererzeugen, als den 3ten Theil von Simon's Kunft Salpeter zu machen; mit Kupfern. Dresden 1781. 8.

1717 zeigte Lemery zuerft, dafs der Salpeter aus Salpeterfäure und Kali beftehe, und entdeckte auch den Salpeter als einen Beftandtheil der Säfte der Boragen und des Portulaks.

M. f. h. deffen chemifche Abhandl. der franz. Akademie, B. IV. 712—755, in dem neuen chemifchen Archiv B. I. 159—175.

1803 gab Lichtenberg ein Verfahren an, das falpeterfaure Kali von dem letzten Antheile falzfauren Kali's, von welchem es durch blofses wiederholtes Kryftallifiren nicht völlig gefchieden werden kann, durch falpeterfaures Silber zu reinigen, welches im folgenden §. angeführt worden ift.

M. f. h. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 10. Band S. 404.

§. 290.

Verfahrungsarten, das reine und reinfte falpeterfaure Kali darzuftellen.

Das falpeterfaure Kali (*Kali nitricum*) zu erzeugen, ift kein Gegenftand der pharmaceutifchen Chemie, fondern dem Pharmaceuten liegt blofs ob, diefes Salz zur gröfsten Reinheit zu bringen. Es wird theils in der Natur ohne alles Zuthun der Menfchen hie und da in grofsen Mengen auf der Oberfläche der Erde erzeugt, fo dafs es blofs durchs Auflöfen und Kryftallifiren in reiner Kryftallgeftalt dargeftellt zu werden bedarf, wie denn auf diefe Art jährlich viele taufend Centner von den Engländern, und fonft auch Holländern, in Oftindien gewonnen und nach Europa gebracht werden; theils durch eigene Vorrichtungen auf fogenannten Salpeterplantagen: Anftalten, wo Schlamm, Moorerde,

Gaſſenkoth, Miſt, Harn, thieriſche Abgänge, Kalk, Seifenſiederaſche mit Lehm und Stroh, oder auch bloſs fetter Erde mit einander gemengt zu pyramidenförmigen Haufen oder Wänden u. dergl. aufgebaut und gegen Regen geſchützt einem ſtarken Luftzuge ausgeſetzt, mit Waſſer oder Miſtjauche öfters befeuchtet, nach mehreren Monaten, auch wohl erſt Jahresfriſt, wenn man durch Prüfung die Bildung einer hinreichenden Menge ſalpeterſauren Salzes findet, mit Waſſer ausgelaugt, die erhaltene Mutterlauge, die wenig ſalpeterſaures Kali, ſondern gröſstentheils nur ſalpeterſaures Kalk oder ſalpeterſaure Bittererde enthält, mit Aſchenlauge oder Potaſchenauflöſung zur Ausſcheidung des Kalks und der Bittererde und Verbindung der Salpeterſäure mit dem Kali vermiſcht und die helle ſalpeterhaltige Flüſſigkeit nach gehörigem Abſchäumen, Reinigen, Eindicken und Abkühlen zum Kryſtalliſiren gebracht wird.

Der auf die eine oder die andere Art gewonnene rohe Salpeter (*Nitrum crudum, Nitrum oſtindicum*) enthält immer noch mehr oder weniger anhängende fremde Stoffe; theils Färbendes der Mutterlauge, theils ſalzſaures Kali, theils etwas ihn feuchtendes ſalpeterſaures Kalk oder Bittererde, höchſt ſelten etwas ſchwefelſaures Kali. Um ihn von dieſen Verunreinigungen zu reinigen, verfahre man wie folgt: Man bringe 3 Theile reines Waſſer in einem zinnernen Keſſel zum Kochen, löſe 1 Theil rohen Salpeter darin auf, filtrire die Auflöſung noch heiſs durch ein Filter, ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort 1 bis 2 Tage, und ſammle und trockne hierauf die erhaltenen Kryſtalle auf ſauberem Flieſspapier. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit verdunſte man ſo weit, bis bey Herausnahme von etwas davon beym Erkalten ſich Kryſtalle ausſcheiden, ſtelle ſie abermahls zum Kryſtalliſiren bey Seite, verfahre mit den erhaltenen Kryſtallen wie vorhin, und ſetze das Verdampfen und Kryſtalliſiren der Lauge noch ſo lange fort, als noch Salpeter anſchieſst.

Die reinsten und weissesten Anschüsse hebe man als gereinigten Salpeter in Zuckergläsern wohl verwahrt, und mit gereinigtem salpetersauren Kali oder gereinigten Salpeter (*Kali nitricum s. Nitrum depuratum*) bezeichnet auf. Die weniger reinen Anschüsse können wieder als roher Salpeter aufbewahrt, oder nochmahls auf gleiche Weise gereinigt werden. Sollten die Anschüsse der ersten, zweyten und dritten Krystallisation ebenfalls noch nicht gehörig gereinigt seyn, so reinige man sie ebenfalls nochmahls auf die angezeigte Weise. Sollte der zur Reinigung genommene Salpeter feucht, und solches durch salpetersaures Kalk oder Bittererde bewirkt seyn, so setze man der heissen Auflösung so lange behutsam tropfenweise eine Auflösung von gereinigter Potasche (*Oleum tartari per deliquium*) hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt, und verfahre übrigens wie angezeigt worden ist.

Auf die beschriebene Art erhält man nun zwar ein zum medicinischen Gebrauche und zu verschiedenen pharmaceutischen Arbeiten hinreichend reines salpetersaures Kali, jedoch eine chemisch reine Salpetersäure daraus zu bereiten, oder zu andern chemischen Behufen, ist dieser Salpeter noch nicht gereinigt genug; denn er enthält immer noch einen Antheil salzsaures Kali, und bisweilen auch schwefelsaures Kali. Um einen solchen vollkommen von besagten Stoffen gereinigten Salpeter zu bereiten, verfahre man wie folgt: Man löse auf die vorhin angezeigte Weise 1 Theil des durch zweymahlige Auflösung und Krystallisation gereinigten salpetersauren Kali in 3 Theilen Wasser auf, setze der heissen Auflösung allmählig so lange eine Auflösung von reinem salpetersauren Silber hinzu, bis etwas der aus dem Kessel herausgenommenen Flüssigkeit mit der Silberauflösung keine Trübung mehr bewirkt. Sollte etwas zu viel Silberauflösung zur Auflösung des salpetersauren Kali gesetzt worden seyn, welches man durchs Vermischen einer kleinen filtrirten Portion derselben mit eini-

gen Tropfen einer Auflösung von reinem kohlenstofffauren Kali und eine dadurch erfolgende Trübung gewahr wird, so setze man so lange von einer solchen Auflösung zu der ganzen Auflösung behutsam, als noch ein Niederschlag entsteht, bringe nun die heisse Auflösung zum schnellen Durchlaufen auf ein Filter, und stelle sie in irdenen, wohlglasurirten Gefässen zum Abkühlen und Krystallisiren bey Seite. Nach einigen Tagen sondere man die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit, trockne sie zwischen Fliesspapier, und verfahre mit der rückständigen Flüssigkeit wie vorhin angegeben, so lange sich noch reine Krystalle des salpetersauren Kali ausscheiden lassen, die man sämmtlich mit reinstes salpetersaures Kali (*Kali nitricum depuratissimum*) bezeichnet, wie schon angeführt worden, aufhebt.

Das ausgeschiedene salzsaure Silberoxyd läfst sich, wie oben §. 36. angeführt worden, zur Darstellung des reinen Silbers benutzen. Sollte der behandelte Salpeter etwas schwefelsaures Kali in seiner Mischung haben, und solcher zu irgend einem Behufe angewendet werden, wobey eine solche Beymischung schaden könnte, welche Beymischung man auf die §. 295. angezeigte Art entdecken kann, so tröpfele man zu der Auflösung, aus welcher auf die angeführte Art die Salzsäure geschieden, noch heifs so lange eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, bis keine Trübung mehr erfolgt; setze, wenn überschüssig zugesetztes salpetersaures Baryt zugegen seyn sollte, zur Zersetzung desselben und Ausscheidung des Baryts etwas einer Auflösung von reinem kohlenstofffauren Kali hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht, und verfahre mit der Auflösung wie schon angezeigt worden ist.

§. 291.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung des reinen und reinsten salpetersauren Kali.

Die Darstellung des reinen oder gereinigten salpetersauren Kali aus dem rohen, durch färbende Stoffe der Mutterlauge gefärbten und gröfstentheils durch salzsaures Kali und salpetersaures Kalk und Bittererde verunreinigten Salpeter beruhet theils darauf, dafs das salpetersaure Kali weit schwerer auflöslich ist, als die beygemischten Stoffe, folglich sich weit eher aus dem Auflösungsmittel ausscheidet als diese, so dafs bey einem wiederholten Auflösen und Krystallisiren allmählig selbst das gefärbteste salpetersaure Kali entfärbt und bis auf eine Spur von fremden salzigen Stoffen getrennt wird; theils darauf, dafs durch das zugesetzte kohlenstoffsaure Kali die beygemischten Salze, deren Basis Kalk und Bittererde ist, durch doppelte Verwandtschaft zerlegt werden, wobey das Kali mit der Salpetersäure zum salpetersauren Kali, und die Kohlenstoffsäure des Kali mit dem Kalk und der Bittererde sich zur kohlenstoffsauren Bittererde und Kalk, die unauflöslich in der Flüssigkeit zu Boden fallen, verbindet.

Die Darstellung des reinsten salpetersauren Kali beruhet in der Fähigkeit des salpetersauren Silbers, seine Bestandtheile gegen die des bey dem gewöhnlichen salpetersauren Kali befindlichen salzsauren Kali auszutauschen, wobey sich das Silberoxyd mit der Salzsäure zum unauflöslichen salzsauren Silberoxyd und die Salpetersäure mit dem Kali verbindet, und in der des salpetersauren Baryts seine Bestandtheile gegen die des beym salpetersauren Kali befindlichen schwefelsauren Kali umzutauschen, wobey sich die Schwefelsäure des schwefelsauren Kali mit dem Baryt zum höchst schwerauflöslichen schwefelsauren Baryt, und die Salpetersäure des letztern mit dem Kali des schwefelsauren Kali zum salpetersauren Kali vereinigt.

Die Abſonderung der bey Abſcheidung der Salzſäure oder Schwefelſäure überſchüſſig zugeſetzten, durch zugeſetztes reines kohlenſtoffſaures Kali, gründet ſich auf die Umtauſchung der Grundlagen der angeführten Stoffe, ſo daſs die Kohlenſtoffſäure an das Silber oder an das Baryt des ſalpeterſauren Silbers oder Baryts tritt, und damit eine unauflösliche Verbindung macht, während die Salpeterſäure beider Salze mit dem Kali Verbindung eingeht, u. ſ. f.

§. 292.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Kali.

Das ſalpeterſaure Kali kryſtalliſirt in ungefärbten prismatiſchen, ſechsſeitigen Kryſtallen, deren Seitenflächen geſtreift ſind, und die ſechsflächige Endpyramiden haben; es beſitzt einen ſcharfen, bitterlich kühlenden Geſchmack, bedarf 7 Theile Waſſer mittlerer Temperatur, und nur etwas mehr als es wiegt ſiedendes Waſſer zur Auflöſung. Nach Kirwan enthält es 51,8 Kali, 44,0 Säure und 4,2 Waſſer in 100 Theilen. An der Luft iſt das ſalpeterſaure Kali unveränderlich; im Feuer ſchmilzt es noch etwas vor dem Glühen, und man kann es in dieſem Zuſtande durch Ausgieſsen auf ein Kupferblech in kleinen einzelnen Tropfen vermittelſt eines dazu ſchicklichen, mit einer kleinen Oeffnung verſehenen Gefäſses in die Form kleiner, platten, weiſsen undurchſichtigen Kügelchen, die man Salpeterkügelchen, Prunellenſalz (*Nitrum tabulatum*, *Sal* ſ. *Lapis prunellae*) nennt, bringen, die vom gemeinen reinen Salpeter wenig, oder nicht weſentlich verſchieden ſind, in welcher Abſicht dem ſchmelzenden Salpeter ſonſt auch $\frac{1}{20}$ Schwefel zugeſetzt wurde. Gieſst man den geſchmolzenen Salpeter in groſsen Maſſen aus, ſo führt das Produkt den Namen mineraliſcher Kryſtall (*Cryſtallus mineralis*).

Bis zum Glühen erhitzt, entwickelt ſich aus ihm Sauerſtoffgas, und bildet ſich ſalpetrigſaures Kali, welches in einer noch höhern Temperatur eine noch ſtärkere Zerlegung erleidet, ſo daſs ſich, nebſt Oxygengaſe, Stickſtoffgas und oxydirtes Stickſtoffgas entwickelt, und zuletzt Aetzkali zurückbleibt. Mit verbrennlichen oder oxygenationsfähigen Körpern in der Glühhitze in Berührung geſetzt, wird die Säure des Salpeters unter lebhaftem Verpuffen zerlegt und die brennlichen Körper oxydirt. Auf glühenden Kohlen verpufft es mit weiſser Flamme.

§. 293.

Prüfung des ſalpeterſauren Kali auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des gereinigten ſalpeterſauren Kali ſind wohl nur die durch mehr oder weniger unreinen rohen Salpeter.

Die mehr oder weniger ſchmutzige Farbe, die feuchte Beſchaffenheit, ſelbſt kurz nach ſcharfem Trocknen, und anhängende Kryſtalle von ſalzſaurem Kali, geben eine ſolche Verunreinigung deutlich zu erkennen. Durch einen häufigen käſeartigen Niederſchlag, welchen ſalpeterſaures Silber in einer Auflöſung von einem der Prüfung unterworfenen ſalpeterſauren Kali macht, läſst ſich zwar auf die Gegenwart von ſalzſaurem Kali ſchlieſsen, aber deswegen darf man noch nicht ein ſonſt reines und weiſses, wohl kryſtalliſirtes zum mediciniſchen Gebrauche und ſonſt, wozu ein abſolut reines nicht nöthig iſt, taugliches ſalpeterſaures Kali für ſchlecht erklären, weil ſolcher bey noch ſo oft wiederholtem Reinigen durch die Kryſtalliſation dennoch einen Hinterhalt von ſalzſaurem Kali enthält. Um zu beſtimmen, ob ein Salpeter, der zu einem beſtimmten Zweck nach oben angegebenem Verfahren vollkommen rein ſeyn ſoll, von Salzſäure und Schwefelſäure rein ſey, ſo darf man nur eine Auflöſung deſſelben in 8 Theilen deſtillirtem Waſ-

fer machen, folche in 2 Theile theilen, zu der einen einige Tropfen einer Auflöfung von falpeterfaurem Silberoxyd, und zu der andern einige einer von falpeterfaurem Baryt tröpfeln; nicht Statt findende Niederfchläge werden für die völlige Reinheit des falpeterfauren Kali von jenen Stoffen fprechen.

b) Vom falpeterfauren Natron.

(Rhomboidalfalpeter. Cubifcher Salpeter. *Natrum nitricum. Nitrum rhomboidale. Nitrum cubicum.*)

§. 294.

Vorzüglichfte Data aus der Gefchichte und Literatur.

Wer der Erfinder des falpeterfauren Natrons gewefen, und um welche Zeit es entdeckt fey, läfst fich nicht mit Gewifsheit beftimmen. Wahrfcheinlich ift es, dafs du Hamel diefes Salz 1736 erfunden habe, wenigftens erhielt er es bey der Zerlegung des Kochfalzes durch viermahl wiederholtes Rectificiren ftarker Salpeterfäure über daffelbe, als Rückftand. Sollte aber du Hamel nicht der wirkliche Entdecker feyn, fo mufs doch die Erfindung kurz vorher gemacht worden feyn; da Boerhave den cubifchen Salpeter in feinen 1732 erfchienenen *Elementis chemiae* noch nicht anführt. Auch war die Exiftenz des dazu nöthigen Natrons, auf welches Hieron 1712 zuerft aufmerkfam machte, noch fo wenig bekannt, dafs es Boerhave ebenfalls noch nicht in jener Schrift anführt.

M. f. hierüber die chemifchen Abhandlungen der königl. Akademie der Wiffenfchaften zu Paris v. J. 1736, und Crell's neues chemifches Archiv B. IV. 166—170.

Marggraf führt in feiner 1761 herausgegebenen Schrift nicht nur mehrere Eigenfchaften eines reinen cubifchen Salpeters richtig an, fondern er lehrte auch

aufser der von du Hamel angegebenen Verfahrungsart noch mehrere andere, dieses Salz zu bereiten; so stellte er es schon durch doppelte Verwandtschaft aus Glaubersalz und salpetersaurem Kalk, ferner aus salpetersaurem Silber und Kochsalz dar, und führte auch an, dafs sich das salpetersaure Natron in der Mutterlauge mehrerer Salpetersiedereyen befinde, und daraus zuletzt anschiefse.

M. s. hierüber Marggraf's chemische Schriften, 1ster Theil 1761. S. 144—166.

In neuern Zeiten, nachdem man sich sehr wohlfeil reines Natron durch den Kauf verschaffen konnte, hat man das salpetersaure Natron durch unmittelbare Mischung seiner Bestandtheile bereitet; besonders nachdem Trommsdorff 1795 mehrere nicht gelungene neue Versuche veranstaltet hatte, es vortheilhafter zu bereiten.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 2. B. 2. St. S. 153—161.

§. 295.

Beste Bereitungsart des salpetersauren Natrons.

Das kürzeste und bisher beste Verfahren, sich das salpetersaure Natron (*Natrum nitricum*) zu bereiten, ist folgendes: Eine beliebige Menge (1 Pfund) reines kohlenstoffsaures Natron löse man in 3 Theilen siedendem Wasser, in einer irdenen oder porcellanenen Schale auf, und tröpfele zu der heifsen Auflösung allmählig bis zur Sättigung reine Salpetersäure unter fortwährendem Umrühren mit einer Glasröhre oder einem porcellanenen Spatel bis zur vollkommenen Sättigung des Natrons, oder bis zu dem Punkte, bey welchem das Gemisch weder mehr aufbrauft, noch das Lackmuspapier röthet, noch die Farbe des durch destillirten Essig gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellt. Das er-

ſtere deutet auf einen Ueberſchuſs von Säure, und dieſe kann man durch behutſames Zutröpfeln von etwas einer Auflöſung von kohlenſtoffſaurem Natron bis zum beſagten Punkte neutraliſiren. Die ſo erhaltene neutrale Flüſſigkeit verdunſte man allmählig, nachdem man ſie vorher, wenn es nöthig iſt, durchs Filter abgeklärt hat, in dem vorigen Geſchirre bis zur Syrupsconſiſtenz, oder bis zu dem Punkte, bey welchem ſich aus etwas der in einem Schälchen abgekühlten Auflöſung Kryſtalle ausſcheiden, bey gelindem Feuer ab, und ſtelle alsdann die Auflöſung zum ruhigen Erkalten 2 bis 3 Tage an einen kühlen Ort, z. B. in den Keller u. dergl.; hierauf ſondere man die Flüſſigkeit von den Kryſtallen ab, und wenn letztere gehörig abgetröpfelt ſind, ſo trockne man ſie zwiſchen ſauberem Flieſspapier, und hebe ſie in einem, gegen die Luft wohlverwahrten Glaſe, an einem trocknen Orte auf. Mit der abgegoſſenen Salzflüſſigkeit verfahre man noch ſo lange auf gleiche Weiſe, als ſich noch Kryſtalle ausſcheiden, und hebe dieſe nach gehörigem Trocknen auf die angezeigte Art auf.

§. 296.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalpeterſauren Natrons.

Der Vorgang bey der Bereitung des ſalpeterſauren Natrons auf die angezeigte Weiſe iſt folgender: Wenn die Salpeterſäure mit dem kohlenſtoffſauren Natron in Berührung kommt, ſo tritt das Natron mit der Salpeterſäure zuſammen, und die Kohlenſtoffſäure wird frey, entweicht gasförmig, und verurſacht das Aufbrauſen, welches bey dieſer Arbeit Statt findet. Durch allmähliges Verdunſten und Abkühlen wird das gebildete Salz ausgeſchieden. Das gelinde und nicht zu ſtürmiſche Verdunſten iſt hierbey deshalb nöthig, damit nicht während des Verdunſtens die Auflöſung ſich plötzlich zu ſehr verdichte, und das ſalpeterſaure Natron ſich in unförm-

lichen Kryſtallen ausſcheide. Aufgehoben muſs es des- halb an einem trocknen Orte in gut verwahrten Gläſern werden, weil es in feuchter Luft etwas zerflieſslich iſt.

§. 297.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Natrons.

Das ſalpeterſaure Natron kryſtalliſirt in geſchobe- nen Würfeln oder Rhomben; es ſchmeckt dem gemei- nen Salpeter ähnlich, doch etwas weniger ſcharf. Es hat einigen Hang zum Feuchtwerden, löſet ſich in 2 Theilen Waſſer bey der mittleren Temperatur auf, und iſt auch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Nach Bergmann beſteht es aus 0,32 Natron, 0,43 Salpeter- ſäure und 0,25 Kryſtallwaſſer. Es erleidet in der Hitze die Veränderung wie das ſalpeterſaure Kali. Auf Koh- len verpufft es mit gelber Flamme.

§. 298.

Prüfung des ſalpeterſauren Natrons auf mögliche Verunreini- gungen.

Mögliche Verunreinigungen des ſalpeterſauren Na- trons können folgende ſeyn: 1) die durch Schwefelſäure und Salzſäure, wenn das dazu angewendete Natron et- was ſchwefelſaures oder ſalzſaures Natron enthielt. Die Gegenwart dieſer Säuren kann auf die §. 295. angeführte Weiſe dargethan werden; 2) die, wenn anſtatt ſalpeter- ſauren Natrons ſalpeterſaures Kali untergeſchoben wird. Ein ſolcher Betrug wird ſich leicht aus der Vergleichung der angeführten Eigenſchaften beider Salze entdecken laſſen.

c) Vom

c) Vom ſalpeterſauren Baryt.

(Salpeterſaure Schwererde. *Barytum nitricum. Terra ponderoſa nitrica.*)

§. 299.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſalpeterſaure Baryt nebſt mehrern ſeiner Eigenſchaften wurde nicht lange nach Entdeckung des Baryts 1775 ebenfalls durch Scheele entdeckt.

M. ſ. h. Scheele's Abhandlung vom Arſenik und deſſen Säure, Nr. 20. in den ſchwed. Abhandlungen auf 1775; ingleichen die neueſten Entdeckungen in der Chemie Th. III. S. 143.; ſ. Scheele *opuſcula chemic. et phyſic.* Vol. II. oder die Ueberſetzung davon S. 181.; und die Beſchäftigungen der Berliniſchen Geſellſchaft naturforſchender Freunde. Berlin 1779. 4. Band.

Die mehreſten Kenntniſſe, die wir vom ſalpeterſauren Baryt beſitzen, verdanken wir indeſſen ſeit ohngefähr 1796 Vauquelin.

M. ſ. hierüber die *Annales de chimie* Tom. XXI. p. 284. und Trommsdorff's Journal der Pharmacie B. V. St. 2. S. 216 u. f.; ſ. Fourcroy *Syſtème des Connaiſſances chimiques* etc. Tom. III. p. 103 u. f. Brumaire an IX.

Bucholz lehrte 1809 das ſalpeterſaure Baryt auf eine ſehr vortheilhafte Art unter Anwendung des nach ſeiner 1803 mitgetheilten Angabe bereiteten Schwefelbaryts darſtellen.

M. ſ. h. den Bucholz - Gren'ſchen Grundriſs der Chemie 1. Th. 1809. S. 234. §. 420. und Gehlen's neues allgemeines Journal der Chemie 1. Bd. 1803. S. 310 u. f. und Bucholz Almanach für 1804. S. 106 — 129.

§. 300.

Beſte Bereitungsart des ſalpeterſauren Baryts.

Das ſalpeterſaure Baryt (*Barytum nitricum*) läſst ſich unter Anwendung des Schwefelbaryts am beſten, wie folgt, darſtellen: 8 Theile weiſses feingepül-

vertes schwefelsaures Baryt (Schwerspath), 4 Theile salzsaures Natron (Kochsalz) und 1 Theil feines Kohlenpulver menge man sehr genau, bringe hierauf das Gemenge in einen geräumigen hessischen Schmelztiegel, der nur zur Hälfte, höchstens 2 Drittel, davon angefüllt wird, vermittelst eines gut ziehenden Windofens durch behutsam und allmählig verstärktes Feuer, damit der Tiegel nicht reisse, zum Fliessen, erhalte die Masse ohngefähr eine halbe Stunde, oder so lange, bis sie ruhig fliesst, unter öfterm doch schnell bewirkten Umrühren mit einem eisernen Spatel, damit dieser nicht angegriffen werde, darin; hierauf giesse man sie in einen etwas erwärmten eisernen Mörser, pülvere sie in demselben und bringe sie in einem schicklichen irdenen oder gläsernen Geschirre mit 3 Mahl so viel Wasser als sie beträgt, zum Sieden, mische zu der Auflösung unter beständigem Umrühren mit einer Glasröhre oder einem porcellanenen Spatel eine mit 3 Theilen Wasser verdünnte gute käufliche Salpetersäure so lange allmählig hinzu, als noch Hydrothionsäure entwickelt wird. Die durch dieses Verfahren gebildete Flüssigkeit lasse man noch einige Zeit zur Verjagung der aufgelösten Hydrothionsäure sieden, filtrire sie hierauf noch heiss durch ein dichtes sauberes Filter, in eine irdene wohl glasurirte Abrauchschale, stelle sie zum ruhigen Erkalten 24 Stunden an einen kühlen Ort und sammle nach abgegossener Flüssigkeit die Krystalle auf sauberm Fliesspapier. Zur völligen Ausscheidung des noch aufgelösten salpetersauren Baryts verdunste man wiederholt die Auflösung bis zu dem Punkte, bey welchem etwas der abgekühlten Flüssigkeit Krystalle fahren läst, und stelle sie zum Krystallisiren so oft auf die angezeigte Weise bey Seite, bis sich keine Krystalle von salpetersaurem Baryt mehr ausscheiden, sondern salzsaures Natron und salpetersaures Strontion sich auszuscheiden anfängt. Um die erhaltenen Krystalle des salpetersauren Baryts ganz rein zu gewinnen, löse man sie nochmahls in 4 bis 5 Theilen ko-

ebendem destillirten Wasser auf, filtrire die Auflösung nochmahls und scheide auf die schon angegebene Art, durch wiederholtes Verdunsten und Krystallisiren, alles salpetersaure Baryt aus.

§. 301.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitung des salpetersauren Baryts.

Wenn schwefelsaures Baryt (Schwerspath) mit Kohle einem hinreichend starken Feuersgrade ausgesetzt wird, so erfolgt durch die Kohle eine Desoxydation der Schwefelsäure des schwefelsauren Baryts, und es entsteht aus dem Schwefel und dem Baryt ein Schwefelbaryt, während sich der Sauerstoff der Schwefelsäure mit dem Kohlenstoff zur Kohlenstoffsäure oder zum Kohlenstoffoxydgas, oder zur kohligen Säure verbindet. Eine solche Zerlegung des schwefelsauren Baryts erfordert jedoch eine sehr starke Hitze, und dennoch ist die Zerlegung des schwefelsauren Baryts, wegen unvollkommener gegenseitiger Berührung der Kohle und des schwefelsauren Baryts, (denn die Masse kommt bey dem Feuer, welches der Pharmaceut in seinen Schmelzöfen bewirken kann, nicht bis zum Schmelzen des Gemenges,) nur unvollständig und ein groser Theil schwefelsaures Baryt entgeht der Zerlegung; wird aber zu dem zu behandelnden Gemenge aus schwefelsaurem Baryt und Kohle ein zureichender Antheil Kochsalz gemengt und damit erhitzt, so kommt die Masse bey einem geringern Feuersgrade, welcher durch die gewöhnlichen pharmaceutischen Oefen bewirkt werden kann, in Fluss, und durch die dadurch erfolgende vollkommene gegenseitige Berührung zwischen der Kohle und dem schwefelsauren Baryt erfolgt die Zerlegung der Schwefelsäure auf die angezeigte Art nicht nur vollkommen, sondern auch schneller. Wenn der so gebildete Schwefelbaryt mit Wasser in Berührung gesetzt wird, so erfolgt die gehöri-

gen Orts beym Schwefelkali angeführte und erklärte Veränderung des Schwefelbaryts in hydrothionsaures Schwefelbaryt; wird dieses mit der durch Wasser verdünnten Salpetersäure in Berührung gesetzt, so tritt die Salpetersäure an das Baryt des Schwefelbaryts und an das Strontion des Schwefelstrontions, welches aus einem Antheil schwefelsaurem Strontion, das im schwefelsauren Baryt befindlich ist und bisweilen auf 1 bis 2 Procent steigt, und auf dieselbe Art wie das Schwefelbaryt entstanden ist, zum salpetersauren Baryt und salpetersauren Strontion, und die gebildete Hydrothionsäure (Schwefelwasserstoff) entweicht gasförmig, während der Schwefel als ein weisses Pulver (Schwefelmilch) gefällt, und theils durchs Absetzen, theils durchs Filter abgeschieden wird. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nun ausser einem geringen Antheil von Hydrothionsäure nichts als salpetersaures Baryt, salpetersaures Strontion und salzsaures Natron. Die grosse Verschiedenheit in der Auflöslichkeit der genannten drey Salze, (denn das salpetersaure Baryt bedarf 12 Theile, das salzsaure Natron nur 2 bis 3 Theile, und das salpetersaure Strontion gar nur gleiche Theile kaltes Wasser zur Auflösung,) ist der Grund, dass alle drey Salze bey dem gehörig befolgten, beschriebenen Verfahren sehr leicht rein von einander können geschieden werden. Die Verdünnung der Salpetersäure vor der Anwendung zur Zerlegung des hydrothionsauren Schwefelbaryts ist deshalb nöthig, damit nicht durch die Salpetersäure ein Theil Schwefel und Hydrothionsäure in Schwefelsäure verwandelt werde, die sich alsdann wieder mit einem Antheil Baryt zum schwefelsauren Baryt vereinigen würde. Der Schmelztiegel zur Umwandlung des schwefelsauren Baryts in Schwefelbaryt muss deshalb geräumig seyn, damit die besonders anfangs gern steigende Masse nicht aus dem Tiegel laufe.

§. 302.

Von den Eigenſchaften des ſalpeterſauren Baryts.

Das ſalpeterſaure Baryt kryſtalliſirt in luftbeſtändigen ungefärbten, gröſstentheils opaken Octaëdern von bitterlich ſcharfem Geſchmack. Nach Vauquelin enthalten dieſe in 100 Theilen 50 Theile Baryt, 38 Theile Salpeterſäure und 12 Theile Waſſer. Zu ſeiner Auflöſung bedarf es 12 Theile kaltes und 3 bis 4 Theile ſiedendes Waſſer. In Weingeiſt iſt es unauflöslich. Durch Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze wird es leicht zerlegt, indem das Baryt mit der Schwefelſäure unauflösliches ſchwefelſaures Baryt bildet. In der Glühhitze verpraſſelt es und hinterläſst unter Entwickelung von Sauerſtoffgas reines Baryt; daher es ſowohl als Reagens auf Schwefelſäure, als auch zur Gewinnung des reinen Baryts angewendet werden kann.

§. 303.

Prüfung des ſalpeterſauren Baryts auf mögliche Verunreinigungen.

Das auf (§. 300.) angezeigte Art bereitete ſalpeterſaure Baryt dürfte wohl nur der Verunreinigung durch ſalzſaures Natron und ſalpeterſaures Strontion ausgeſetzt ſeyn, wenn die letzten Kryſtalliſationen deſſelben mit etwas ſalzſaurem Natron und ſalpeterſaurem Strontion vermiſcht als reines ſalpeterſaures Baryt aufgehoben würden. Die Verunreinigung durch ſalzſaures Natron würde ſich leicht durch einen weiſsen flockigen Niederſchlag, welcher in dem Falle erfolgt, wenn man etwas des Salzes in 12 Theilen Waſſer auflöſt und ſalpeterſaures Silber hinzufügt, erkennen; die Verunreinigung durch ſalpeterſaures Strontion aber würde nur dadurch ſich ſchlieſsen laſſen, wenn Papier, in jene Auflöſung getaucht und getrocknet, mit mehr oder weniger karmoiſinrother Flamme brennte.

d) Vom ſalpeterſauren Silberoxyde.

(Silberſalpeter. Geſchmolzenes ſalpeterſaures Silber. Höllenſtein. *Argentum nitricum oxydatum. Nitrum argenti. Argentum nitricum oxydatum fuſum. Lapis infernalis.*)

§. 304.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silber hat zwar ſchon Geber der Araber im achten Jahrhundert gekannt, ohne jedoch demſelben einen beſtimmten Namen beyzulegen. Erſt gegen das Ende des 16ten Jahrhunderts kannte Angelus Sila aus Vicenza das ſalpeterſaure Silberoxyd ſowohl im kryſtalliſirten als im geſchmolzenen Zuſtande, und nannte dieſes Höllenſtein und jenes *Magiſterium argenti* oder *cryſtalli Dianae.* Auch kannte er, unter mehrern Eigenſchaften dieſes Salzes, die: thieriſche Körper unauslöſchlich ſchwarz zu färben.

M. ſ. hierüber Geber *de inventione veritatis* Cap. 21.; ferner Angel. Sila *Opera, ſub titulo: Collectanea chymica curioſa*, p. 200.

In neuern Zeiten, 1808, war Bucholz bemühet, das Verfahren, den Höllenſtein zu bereiten, auf möglichſt beſtimmte Principien zu bringen, um dadurch dem nachtheiligen Umſtande zu begegnen, daſs der Höllenſtein meiſtentheils ſo verſchieden in Form und Miſchung ausfällt, als es die Arbeiter ſind, die ihn bereiten. Zugleich machte er auch eine Verfälſchungsart des Höllenſteins durch Salpeter, und das Verfahren, ſolche zu entdecken, bekannt.

M. ſ. h. Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker für 1808. S. 33—52.

Proust hat späterhin sehr vieles zur nähern und genauern Kenntniſs der Miſchung und Eigenſchaften des ſalpeterſauren Silberoxyds beygetragen.

§. 305.

Beſte Bereitungsart des kryſtalliſirten und geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds.

Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silberoxyd (*Argentum nitricum oxydatum cryſtalliſatum*) wird am beſten folgender Maaſsen dargeſtellt: 1 Theil gefeiltes oder ſonſt fein zerſtücktes, nach der §. 36. angegebenen Methode bereitetes, reines Silber übergieſse man in einem geräumigen Glaſe mit 2 Theilen reiner Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere, ſtelle das Ganze zur gegenſeitigen Einwirkung der Stoffe an einen kühlen Ort; bemerkt man keine bedeutende Einwirkung der Flüſſigkeit auf das Silber durch ſich entwickelnde Salpetergasblaſen mehr, und iſt noch nicht alles Silber aufgelöſt, ſo ſuche man durchs Hinſtellen des Gemiſches auf warmen Sand die gegenſeitige Einwirkung zu verſtärken; erfolgt auch hierdurch keine Auflöſung mehr und iſt noch unaufgelöſtes Silber vorhanden, ſo gieſse man die Auflöſung von letzterm ab, und ſetze nach Maaſsgabe des Rückſtandes und der ſchon zur Auflöſung verwendeten Salpeterſäure noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Theil Salpeterſäure zum unaufgelöſten Silber, und verfahre damit zur Auflöſung, wie vorhin. Um eine möglichſt geſättigte Auflöſung zu erhalten, iſt es gut, daſs ſolche zuletzt noch mit etwas überſchüſſigem Silber einige Zeit in Berührung bleibe. Die auf vorſtehende Art gewonnene Auflöſung verdunſte man in einer gläſernen oder porcellanenen Abrauchſchale bey gemäſsigtem Feuer bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz, oder bis zu dem Punkte, bey dem etwas der abgekühlten Flüſſigkeit Kryſtalle fahren läſst, ſtelle ſie hierauf zum Abkühlen und Kryſtalliſiren 24 Stunden bey Seite, ſondere die erhaltenen Kryſtalle durchs Abgie-

ſsen und Abtröpfeln von der Auflöſung und trockne ſie zwiſchen ſauberm weiſsen Flieſspapier im Schatten. Die abgegoſſene Flüſſigkeit behandle man durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren, wie angeführt worden iſt, ſo lange, als ſich noch Kryſtalle ausſcheiden laſſen. Sämmtliche erhaltene trockne Kryſtalle hebe man in mit ſchwarzem Papier umwickelten Gläſern gegen das Sonnenlicht ſorgfältig geſchützt auf. Die Trockenpapiere von dieſer Arbeit können mit deſtillirtem Waſſer ausgelaugt, die erhaltene Flüſſigkeit mit dem letzten bisweilen unkryſtalliſirbaren Rückſtande der Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxyds vermiſcht, das Silber daraus auf die §. 36. angegebene Art durch eine Kochſalzauflöſung zum ſalzſauren Silber niedergeſchlagen und aus dieſem gelegentlich reguliniſch ausgeſchieden werden.

Sollte man genöthigt ſeyn, ſich eines Silbers mit einem Hinterhalte von Kupfer, dergleichen das der feinen Silbermünzen und auch das durch Kupfer aus einer Auflöſung von Schwefelſäure geſchiedene ſelbſt dann iſt, wenn es mit Aetzammoniumflüſſigkeit digerirt worden war, zur Gewinnung des ſalpeterſauren Silbers bedienen zu müſſen, ſo verfährt man ganz nach dem ſo eben angegebenen Verfahren, und hat dabey nur noch darauf zu ſehn, die erhaltenen Kryſtalle des ſalpeterſauren Silbers durch ſchnelles Abſpühlen mit kaltem deſtillirten Waſſer und durch wiederholtes Einſchlagen in trockenes weiſses Flieſspapier von anhängendem ſalpeterſauren Kupferoxyde zu reinigen. Aus dem Rückſtande ſondert man auf die angegebene Weiſe das noch rückſtändige Silber aus. Sollte dieſes ſalpeterſaure Silber auch eine Spur von Kupferoxyd enthalten, ſo ſchadet dieſes doch nicht bey Anwendung deſſelben zum Höllenſtein.

Noch auf eine andere Art läſst ſich, falls man kein reines Silber vorräthig hätte und ſich ſchnell den Höllenſtein bereiten müſste, mit Anwendung des kupferhaltigen Silbers ein reines ſalpeterſaures Silberoxyd bereiten. Dieſer zu Folge verfahre man in einem ſolchen

Falle, wie folgt: Man löse auf die angeführte Art eine beliebige Menge etwas Kupfer enthaltendes Silber in guter gemeiner Salpetersäure (doppelt Scheidewasser) auf die angeführte Art so auf, daſs die Flüſsigkeit möglichst mit Silber gesättigt ist; verdünne die Auflösung mit 3 Theilen Waſser, und trenne sie von dem aus der Salzsäure der Salpetersäure und einem Antheil Silber gebildeten salzsauren Silber, welches auf die schon angezeigte Art auf salzsaures Silber benutzt werden kann. Die eine Hälfte der filtrirten Auflösung zerlege man durch Aetzkalilauge, wasche den erhaltenen Niederschlag wohl mit destillirtem Waſser aus, und setze, nachdem solcher von aller Salzigkeit befreyet worden ist, die eine Hälfte deſselben zu der kupferhaltigen Silberauflösung im noch ganz feuchten Zustande hinzu. Ist durch ein viertel- bis halbstündiges Schütteln in einem Glase die grüngefärbte Auflösung noch nicht waſserklar, wenn man etwas davon abfiltrirt, so setze man noch etwas feuchtes kupferoxydhaltiges Silberoxyd hinzu, und schüttele das Gemenge wie vorhin, bis der Zeitpunkt eintritt, daſs alles Kupferoxyd aus der Auflösung ausgeschieden worden, welches nicht nur durch die völlig waſserklare Beschaffenheit, sondern auch dadurch, daſs etwas der hellen filtrirten Flüſsigkeit mit Aetzammonium nicht blau erscheint, zu erkennen ist. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so sondere man das Flüſsige durch ein Filter vom Kupferoxyde ab, wasche letzteres nochmahls mit etwas destillirtem Waſser aus, und verdunste die klare Auflösung zur Absonderung des reinen salpetersauren Silberoxyds, wie oben angeführt worden ist.

Aus dem auf mehr erwähnte Weise gewonnenen salpetersauren Silberoxyde läſst sich nun das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd (*Argentum nitricum fusum*) oder Höllenstein folgender Maaſsen darstellen: Man nehme eine beliebige Menge salpetersaures Silberoxyd und gebe es in einen Tiegel von feinem Silber oder Porcellan, setze den einen oder den andern zwischen ei-

nige glühende Kohlen, so dafs das salpetersaure Silberoxyd zum Schmelzen kommen kann. Ist letzteres geschmolzen, so erhalte man es darin so lange, bis es nicht nur nicht mehr schäumt und ruhig fliefst, sondern auch bis etwas der mit einem Glasröhrchen herausgenommenen Masse nach dem Erkalten einen strahligen Bruch und einen etwas starken Zusammenhang zeigt. Hat die fliefsende Masse diese Beschaffenheit, und ist sie erkaltet noch nicht dunkelgrau genug, welche dunkele Beschaffenheit man an einigen Orten für ein gutes Zeichen eines guten Höllensteins hält, so gebe man unter anhaltendem Umrühren noch etwas eines auf §. 89. beschriebene Art bereiteten Silberoxyds so lange in kleinen Portionen hinzu, bis die Masse die verlangte Farbe hat; oder hat man letzteres nicht vorräthig, so halte man blofs zur Zerlegung einer gröfseren Portion salpetersauren Silberoxyds die Salzmasse noch länger im Flufs, bis die erkaltete Masse die beschriebene Beschaffenheit besitzt. Die gehörig geschmolzene Masse giefse man nun nach jedesmahligem Umrühren mit einer Glasröhre oder einem silbernen Spatel in die mit Oel ein wenig ausgewischte rostfreye Form zum Höllenstein aus, hebe diesen nach dem Erkalten heraus, und verwahre ihn in gut verschlossenen Glasfläschchen gegen den Zutritt feuchter Luft. Hat man eine neutrale kupferfreye Silberauflösung auf die eine oder die andere eben angeführte Art gebildet, und will man das darin enthaltene salpetersaure Silber zur Bereitung des geschmolzenen salpetersauren Silbers anwenden, so hat man nicht nöthig, das salpetersaure Silber dazu vorher heraus krystallisiren zu lassen, sondern man kann das Ganze zur Trockne eindicken und übrigens auf die angezeigte Art verfahren.

§. 306.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des kryſtalliſirten und geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds.

Wenn Silber mit Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo entzieht das Silber einem Theile der Säure einen Antheil Sauerſtoff, und wird dadurch in Silberoxyd verwandelt, welches im Moment ſeiner Entſtehung mit einem andern Antheile Salpeterſäure ſich zum ſalpeterſauren Silberoxyde vereinigt, während deſſen die zum Theil desoxydirte Salpeterſäure als Salpetergas entweicht, dadurch das Aufbrauſen bey dieſer Arbeit bewirkt, und indem es auf der Oberfläche mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung kommt, durch Anziehung eines Antheils Sauerſtoff aus derſelben in ſalpetrige Säure, die in rothen Dämpfen erſcheint, übergeht. Das Kryſtalliſiren durchs Abdunſten und Erkalten beruhet darauf, daſs beym Verdunſten ein der Kryſtalliſation hinderlicher Antheil Waſſer als Dunſt entfernt wird, und daſs das ſalpeterſaure Silberoxyd in heiſsem Waſſer weit auflöslicher als in kaltem iſt. Die Auflöſung muſs deshalb möglichſt mit Silber geſättigt ſeyn, damit theils keine Säure unbenutzt bleibe, theils beym Verdunſten nicht unbequem falle, theils bey der Anwendung zum Höllenſteine den Silbertiegel, in welchem die Auflöſung oder Salzmaſſe behandelt wird, nicht zu ſtark angreife.

Die Darſtellung eines reinen ſalpeterſauren Silberoxyds bey Anwendung von Silber, welches einen Hinterhalt von Kupfer enthält, beruht darauf, daſs das ſalpeterſaure Kupferoxyd leichtauflöslicher iſt als das ſalpeterſaure Silberoxyd, und folglich, wenigſtens wenn es in geringen Parthieen zugegen iſt, die Ausſcheidung des ſalpeterſauren Silberoxyds nicht verhindert, welches theils durch ſchnelles Abwaſchen mit kaltem Waſſer, theils durch Trocknen zwiſchen Flieſspapier, gröſstentheils von dem anhängenden ſalpeterſauren Kupfer getrennt wird.

Die letzte Darstellung eines reinen salpetersauren Silberoxyds durchs Behandeln der kupferhaltigen Silberauflösung mit feuchtem kupferoxydhaltigen Silberoxyde, beruht darauf, dass das Silberoxyd wegen näherer Verwandtschaft zur Salpetersäure als das Kupferoxyd, von der Säure aufgenommen und dagegen das Kupferoxyd ausgeschieden wird. Das übrige bedarf keiner Erklärung.

Der Vorgang bey der Darstellung des geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds ist folgender: Durch das Erhitzen wird erst das Schmelzen der Salzmasse, dann das Verjagen eines Antheils Krystallwassers derselben, und der freyen anhängenden Salpetersäure bewirkt, die dabey in rothen Dämpfen entweicht, wodurch das salpetersaure Silber nicht nur eine grössere Härte und Zusammenhang beym Erkalten, als dieses der Fall beym schnellen Schmelzen ist, sondern auch grössere Aetzbarkeit erhält. Ein bis zu diesem Punkte erhitztes salpetersaures Silber würde beym Ausgiessen weiss, bloss unmerklich ins Grauliche ziehend aussehen, und in diesem Zustande würde es auch die grösste Wirksamkeit besitzen; jedoch verlangt die Charlatanerie noch grösstentheils, dass ein guter Höllenstein dunkelgrau aussehe. Zu diesem Ende wird der geschmolzenen Masse entweder etwas Silberoxyd untergemengt, oder die Mischung etwas länger erhitzt, wodurch ein Antheil salpetersaures Silberoxyd zerlegt, die Salpetersäure in Gestalt rother Dämpfe davon verjagt, das Silberoxyd geschieden, und mechanischer Weise mit der schmelzenden Masse vermengt wird, welche dadurch grau gefärbt erscheint, besonders wenn man beym Ausgiessen der geschmolzenen Masse in die Form dieselbe wohl umrührt; ohne welche Vorsicht das Silberoxyd leicht zu Boden fallen, und die Masse wenig oder nicht färben würde.

§. 307.

Beschreibung der Eigenschaften des krystallisirten und des geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds.

Das salpetersaure Silber krystallisirt in weissen durchsichtigen vier-, auch sechsseitigen Tafeln; es schmeckt bitter, sehr ätzend und metallisch, und färbt die Haut, Haare, Federn, Nägel und andere thierische Stoffe unauslöschlich schwarz. Im Sonnenlichte wird es allmählig schwarz. Es ist in 2 Theilen kaltem Wasser auflöslich; Salzsäure und salzsaure Salze bewirken in der Auflösung dieses Salzes einen weissen Niederschlag von salzsaurem Silberoxyde (Hornsilber), das am Lichte auch schnell dunkel gefärbt wird. Im Feuer fliesst es leicht, und soll dabey nach Proust nur 1 Procent Wasser verlieren; die geschmolzene Masse erstarrt beym Erkalten zu dem erwähnten sogenannten Höllenstein (Silberätzstein, *Lapis infernalis*). Das salpetersaure Silberoxyd enthält nach Proust in 100 Theilen 69 bis 70 Theile Silberoxyd, und 30 bis 31 Theile Salpetersäure. In starkem Feuer wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas und salpetriger Säure zerstört, und es bleibt regulinisches Silber zurück. Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd weicht bloss in der Form von dem krystallisirten ab, und besitzt übrigens die sämmtlichen Eigenschaften desselben. In gehörig bereitetem Zustande muss es beym Brechen eine gewisse Härte, auf dem Bruch ein sternförmig-strahlig krystallinisches Gefüge und eine silbergraue oder auch dunklere Farbe haben, nicht zu viel Oxyd oder regulinisches Silber beym Auflösen hinterlassen, und eine grössere Aetzbarkeit als im bloss krystallisirten Zustande besitzen.

§. 308.

Prüfung des geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die Verunreinigungen oder Verfälschungen, welchen das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd unterworfen ist, sind folgende: 1) die Verunreinigung oder Verfälschung durch Kupferoxyd, entweder dadurch entstanden, daſs zufällig ein kupferhaltiges Silber dazu angewendet wurde, oder daſs ein solches, wie es auf Fabriken, wo man Höllenstein von zweyerley Güte und Beschaffenheit bereitet, der Fall ist, vorsätzlicher Weise zur Bereitung desselben genommen wurde; 2) die Verfälschung durch Salpeter auf Fabriken.

Die erste Verunreinigung, die durch Kupfer, giebt nicht nur schon die schwarze oder grüne Farbe, der geringere Zusammenhang und die groſse Neigung zum Feuchtwerden zu erkennen, sondern läſst sich auch noch bestimmter entdecken, wenn ein in eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser hineingesteccktes blankes Eisen nach wenigen Minuten mit einer Kupferrinde bedeckt wird.

Die zweyte Verfälschung, die durch salpetersaures Kali, giebt, wenn sie bedeutend ist, das heiſst, wenn der beygeschmolzene Salpeter bedeutend, mehr als $\frac{1}{10}$, gegen $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$ oder die Hälfte beträgt, schon die äuſsere Beschaffenheit zu erkennen; ein solcher Höllenstein besitzt anstatt eines sternförmig - strahligen Bruchs einen muschligen splittrigen, nicht krystallinischen, anstatt eines mäſsigen Zusammenhangs einen weit stärkern, anstatt einer groſsen Causticität eine bedeutend geringere und einen kühlenden Geschmack; nur wenn die Beymischung von Salpeter unter $\frac{1}{10}$ bleibt, so sind die äuſseren Merkmahle eines solchen nicht merklich von dem des unverfälschten verschieden. Bestimmter aber läſst sich der Gehalt an salpetersaurem Kali folgender Maa-

ſsen entdecken: Man gebe eine beliebige Menge eines einer ſolchen Verfälſchung verdächtigen geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds in ein Glas oder porcellanenes Schälchen oder Tiegel, ſtelle dieſen in einen mit Sand gefüllten Schmelztiegel, und ſetze es ſo einer anhaltenden Glühhitze aus. Das ſalpeterſaure Silber wird dadurch gar bald zerſtört werden, und der Rückſtand wird ſich durch ſeinen Geſchmack und übrige Eigenſchaften, beſonders beym Auflöſen und Kryſtalliſiren als Salpeter zu erkennen geben; ſollte aber die Hitze ſelbſt bis zur Zerſtörung des Salpeters fortgeſetzt worden ſeyn, ſo wird die mehr oder weniger alkaliſche Beſchaffenheit des Rückſtandes doch den Betrug entdecken laſſen. Auch kann man die letzte angezeigte Verfälſchung des Höllenſteins folgender Maaſsen noch beſtimmter darthun: Man ſondere aus einer filtrirten Auflöſung von Höllenſtein durch behutſam hinzugetröpfelte Salzſäure alles Silber zum ſalzſauren Silber aus, verdunſte die von demſelben durchs Filter abgeſchiedene Flüſſigkeit zur Verjagung der Salpeterſäure und überſchüſſig zugeſetzter Salzſäure in einer Porcellanſchale zur Trockne, löſe den ſalzigen Rückſtand, wenn ſich ein ſolcher vorfindet, in 2 Theilen heiſsem Waſſer auf, und ſtelle die Auflöſung zum Kryſtalliſiren durchs Abkühlen bey Seite. Die Geſtalt und ſonſtige Beſchaffenheit des ſich kryſtalliſirenden Salzes wird jetzt den Betrug durch Salpeter zeigen.

Noch eine üble Beſchaffenheit, in welcher das geſchmolzene ſalpeterſaure Silberoxyd bisweilen vorkommt, iſt die, wenn es durch zu langes Schmelzen zu viel, durch Zerlegung eines groſsen Antheils ſalpeterſauren Silberoxyds ausgeſchiedenes Silberoxyd oder reguliniſches Silber beygemengt enthält, wodurch es nicht nur einen undeutlich ſtrahlig - kryſtalliniſchen Bruch, ſondern auch eine geringere Härte und Zuſammenhang und eine ſchwächere Auflöslichkeit als das gut

bereitete erhält. Eine Beschaffenheit, die man leicht bey einer genauen Vergleichung mit der eines gut bereiteten geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds entdecken kann.

e) Vom salpetersauren Quecksilberoxydul.

(Kalt bereiteter Quecksilbersalpeter. *Hydrargyrum nitricum oxydatum. Mercurius nitrosus frigore paratus.*)

§. 309.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Bereits im 13ten Jahrhundert kannte Lull von Palma nova die Bereitung eines salpetersauren Quecksilbers, und wendete es zur Bereitung des weissen Quecksilberpräcipitats an.

M. s. hierüber d. *Compendium anim. transmutat.* bey Mangat *Historia chemica curiosa*, 1. Bd. S. 786.

Jedoch erst in neuern Zeiten, nachdem man die verschiedenen oxydirten Zustände des Quecksilbers, besonders durch Lavoisier, Fourcroy, Hildebrand und mehrere Andere, näher hat kennen lernen, unterschied man ein salpetersaures Quecksilberoxydul und ein salpetersaures Quecksilberoxyd, oder ein salpetersaures Quecksilber mit unvollkommenem Quecksilberoxyd und eines mit vollkommenem Quecksilberoxyd.

Vorzüglichste Methoden, das salpetersaure Quecksilberoxydul zu bereiten, haben unter andern, wie bereits §. 93. und 94. gelegentlich angezeigt worden ist, Hahnemann, Schultze und Bucholz zu einem bestimmten Zwecke, zu der Bereitung des Hahnemannischen Quecksilbers, gelehrt. Ein sehr zweckmäfsiges Verfahren zur Darstellung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls im flüssigen Zustande (*Liquor hydrargyri*

gyri nitrici), haben 1799 die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* angegeben.

M. s. hierüber die *Pharmacop. borussica.* Berlin, 1799. S. 115.

§. 310.

Beste Bereitungsart des salpetersauren Quecksilberoxyduls im trocknen und flüssigen Zustande.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum nitricum oxydulatum*) im trocknen Zustande, wenn man es nicht zur Bereitung des Hahnemann'schen Quecksilberoxyduls benutzen will, läst sich am besten folgender Maafsen darstellen: Gleiche Theile reines rectificirtes Quecksilber und reine rectificirte Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 Eigenschwere, setze man in einem Glasfläschchen mit einander in Berührung, stelle es zur Winterszeit ins Freye, im Sommer in kaltes Wasser oder in den Keller, und lasse das Ganze so lange zusammen stehn, bis man weder eine Verminderung des noch unaufgelösten Quecksilbers, noch Entwickelung von Gasblasen gewahr werden kann. Jetzt giefse man die überstehende Flüssigkeit und das unaufgelöste Quecksilber von den am Boden liegenden Krystallen ab, befreye sie von der noch anhängenden Flüssigkeit durchs Trocknen zwischen oft erneuertem Fliesspapier, und hebe sie unter obigem Namen in einem gegen das Licht wohl verwahrten Glasfläschchen auf.

Die abgegossene Flüssigkeit, welche noch etwas salpetersaures Quecksilberoxydul in überschüssiger Säure aufgelöst enthält, kann zu irgend einem andern Behufe, (wovon zum Theil erst an einem andern Orte die Rede seyn kann,) z. B. zur Darstellung des nach Scheele's Methode bereiteten salzsauren Quecksilberoxyduls, aufgehoben werden.

Das flüssige salpetersaure Quecksilberoxydul der *Pharmacopoea borussica* (*Liquor hydrarg. nitrici Pharm. boruss.*) läst sich am zweckmäfsgsten wie folgt darstellen; Gleiche Theile (1 Unze) Quecksilber und Salpe-

terſäure von angezeigter Beſchaffenheit ſetze man an einem mäſsig warmen Orte in einer geräumigen Glasflaſche mit einander in Berührung; erfolgt dadurch keine durch Entwickelung von Gasblaſen ſich zeigende bedeutende gegenſeitige Einwirkung mehr, ſo ſtelle man das Ganze auf warmen Sand, und wenn auch hierbey keine Verminderung des Queckſilbers und keine Salpetergasentwickelung mehr bemerkt werden kann, ſo ſetze man allmählig von Zeit zu Zeit, ohngefähr alle 5 Minuten, unter fortdaurendem Erwärmen der Flüſſigkeit tropfenweiſe ſo lange Salpeterſäure hinzu, bis die letzte Spur Queckſilber aufgelöſt worden iſt. Jetzt wäge man die ſämmtliche Auflöſung, und füge noch ſo viel Waſſer hinzu, daſs ſie 4 Theile betrage.

Dieſe Auflöſung enthält gemeiniglich viel freye Säure und neben dem ſalpeterſauren Queckſilberoxydule etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd. Hat man daher eine, bloſs ſalpeterſaures Queckſilberoxydul enthaltende, möglichſt von Säure freye Auflöſung, ſo bereitet man ſich ſolche am beſten nach Bucholz §. 94. angeführter Vorſchrift.

§. 311.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls.

Wenn Queckſilber mit verdünnter Salpeterſäure in der Kälte in Berührung geſetzt wird, ſo wirkt das Queckſilber desoxydirend auf einen Theil der Salpeterſäure, entzieht ihr dabey nur ſo viel Sauerſtoff, daſs es unvollkommen oxydirt wird, oder in den Zuſtand des ſchwarzen Queckſilberoxyds übergeht, welches Oxydul gleichzeitig von einer andern Portion Salpeterſäure aufgelöſt und in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul verwandelt wird, und wobey die ihres Antheils Sauerſtoff beraubte Salpeterſäure in Geſtalt ſalpetriger Säure oder Salpetergaſes entweicht. So wie ſich das ſalpeterſaure

Queckſilberoxydul allmählig in der Flüſſigkeit vermehrt, ſich dadurch die Menge der freyen Säure vermindert, und die ſaure Flüſſigkeit keinen Antheil davon mehr aufzulöſen vermag, ſo fängt es an, ſich allmählig zu kryſtalliſiren und im Verhältniſs ſeiner fortſchreitenden Bildung ſich die Menge des kryſtalliſirten zu vermehren; nur ein geringer Antheil davon bleibt durch Hülfe der überſchüſſigen Salpeterſäure in der über den Kryſtallen ſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt, in welcher nun die letzte Portion Säure durch das Waſſer der Säure ſo geſchwächt worden iſt, daſs ſie in der Kälte nicht mehr auf das damit in Berührung ſeyende Queckſilber wirken kann. Die Entſtehung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds nach der Bucholz'ſchen Vorſchrift findet ſich §. 95. erklärt.

Wenn das Queckſilber mit einer ſtarken Salpeterſäure, oder mit einer groſsen Menge, oder bey der Siedhitze behandelt wird, ſo entſteht eine lebhaftere Einwirkung der Säure auf das Queckſilber, eine gröſsere Menge der Säure wird unvollkommen desoxydirt, das Queckſilber vollkommener oxydirt, und letzteres verbindet ſich mit einer andern Portion Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Queckſilberoxyde, während deſſen die oxydirte Salpeterſäure wie vorhin, doch in gröſserer Menge, als Salpetergas entweicht, das auf der Oberfläche der Flüſſigkeit durch Anziehung von Sauerſtoff aus der Luft in rothgelbe Nebel bildende ſalpetrige Säure übergeht.

Da nun das flüſſige ſalpeterſaure Queckſilberoxydul der *Pharm. bor.* bey etwas mehr Wärme gebildet wird, als das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, wodurch beſonders anfangs, wenn die Salpeterſäure noch concentrirt iſt, eine ſtärkere Reaction des Queckſilbers auf die Säure erfolgen muſs; ſo entſteht eine Flüſſigkeit, die ſalpeterſaures Queckſilberoxyd und Queckſilberoxydul mit einem Antheil freyer Säure, die

zur Auflösung der salpetersauren Salze nöthig ist, enthält.

Durch den vorgeschriebenen Zusatz von Wasser wird ein bestimmter Gehalt von Quecksilber in der Flüssigkeit bewirkt.

§. 312.

Beschreibung der Eigenschaften des salpetersauren Quecksilberoxyduls im trocknen und flüssigen Zustande.

Das trockne salpetersaure Quecksilberoxydul zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Es krystallisirt in weissen länglich-vierseitigen Tafeln, die an den Ecken abgestumpft sind, oder in meist abgestumpften Octaëdern, die sich am Lichte schwarz färben, und sich in Wasser nicht vollkommen auflösen, sondern in Berührung mit demselben durch Theilung der Bestandtheile zerlegt werden, so dass salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ueberschuss an Säure aufgelöst und salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ueberschuss an Oxydul am Boden bleibt. Diese Auflösung ist, wie das salpetersaure Quecksilberoxydul, farbenlos, sehr ätzend, und färbt die Haut schwarz oder purpurfarben. Durch reine Alkalien wird sie schwarz gefällt (§. 94.). Salzsäure und salzsaure Salze fällen weisses salzsaures Quecksilberoxydul, und durch Kupfer wird aus ihr das Quecksilber augenblicklich regulinisch ausgeschieden. In Alkohol ist das salpetersaure Quecksilberoxydul unauflöslich. In durch Salpetersäure gesäuertem Wasser löst es sich vollkommen auf (§. 94.). In gemässigtem Feuer wird es unvollkommen zerlegt, wobey rothes Quecksilberoxyd zurückbleibt (§. 110.); in der Glühhitze, aber in verschlossenen Gefässen, wird dieses auch unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Reduction des Quecksilbers völlig zerstört.

Die nach der *Ph. boruss.* bereitete Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hat die Eigenschaften

der Auflöfung des vorhin befchriebenen in der Kälte bereiteten falpeterfauren Queckfilberoxyduls, nur dafs fie wegen eines Antheils falpeterfauren Queckfilberoxyds durch reine Alkalien einen mehr oder weniger aus Schwarz und Rothgelb gemifchten braunen Niederfchlag liefert, etwas ätzender fchmeckt und etwas mehr freye Säure enthält als jene.

§. 313.

Prüfung des falpeterfauren Queckfilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen.

Verunreinigungen des falpeterfauren Queckfilberoxyduls find wohl nur folgende: 1) die durch falzfaures, 2) durch fchwefelfaures Queckfilberoxydul, wenn eine falzfäure- und fchwefelfäurehaltige Salpeterfäure zur Bereitung deffelben angewendet worden ift; 3) die durch falpeterfaures Queckfilberoxyd, welche bis zu dem Grade fteigen kann, dafs man diefes ganz für falpeterfaures Queckfilberoxydul anwendet.

Die Verunreinigung durch falzfaures Queckfilberoxydul giebt fich zu erkennen, wenn bey der Auflöfung eines folchen Salzes in falpeterfaurem Waffer ein weifser pulveriger Rückftand bleibt, der in einem kleinen Gläschen erhitzt, einen Sublimat liefert, welcher, mit einem Meffer gefchabt, einen gelben Strich zeigt.

Die zweyte Verunreinigung durch fchwefelfaures Queckfilberoxydul wird durch einen weifsen in Waffer unauflöslichen Niederfchlag entdeckt, welcher beym Vermifchen einer Auflöfung davon in falpeterfäuerlichem Waffer mit falpeterfaurem Baryt entfteht.

Die dritte Verunreinigung durch falpeterfaures Queckfilberoxyd giebt der mehr oder weniger ins Gelbe oder Rothgelbe ziehende Niederfchlag, welcher ganz röthlich gelb ift, wenn man es mit einem blofsen falpeterfauren Queckfilberoxyde zu thun hat, zu erkennen, welcher beym Zumifchen von Aetzkalk- oder Barytauflöfung zu einer Auflöfung eines folchen Salzes entfteht.

f) Vom salpetersauren Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd.

(Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd. Wismuthweiss. Spanisches Weiss. Wismuthniederschlag. *Wismuthum s. Bismuthum nitricum oxydatum oxydo excedente. Bismuthum nitricum neutrum. Album Bismuthi. Marcasitta alba hispanica. Magisterium Bismuthi.*)

§. 314.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salpetersaure Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd ist erst nach dem Anfange des 18ten Jahrhunderts seiner Bereitungsart nach bekannt geworden; früher war dessen Bereitung ein Geheimniss, das Nicolaus Lemery, der gegen Ende des 17ten Jahrhunderts lebte, lange Zeit zu einem Verdienste zur Erhaltung seiner Familie benutzte.

M. s. hierüber Scheffer's chemische Vorlesungen S. 200 und 584.

Lange hielt man dieses Präparat für einen Wismuthkalk oder Oxyd, bis endlich 1800 und 1802 Bucholz und Rose, beide fast gleichzeitig, und ohne dass der Eine von des Andern Arbeit etwas wusste, diesen Gegenstand völlig aufklärten, und sowohl die wahre Natur dieses Präparats, als auch die seine Bereitung begleitenden Erscheinungen gehörig erläuterten.

M. s. hierüber Gren's System der Pharmacologie, 2te ganz umgearbeitete Auflage, 2. Th. 2. Bd. Halle 1800. S. 309 u. f. Ferner Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 3tes Heft, 1802. S. 1—13.; und dessen Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker f. 1803. S. 1—15.

§. 315.

Bereitung des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ueberschuss an Oxyd.

Die beste Bereitungsart des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ueberschuss an Oxyd (*Bismuthum nitricum oxydatum oxydo excedente*) ist folgende: In ein Glasfläschchen, welches von den darin zu behandelnden Materien nur zur Hälfte angefüllt wird, gebe man 4 Theile reine Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere, (rectificirtes doppeltes Scheidewasser) und trage in diese Säure stückchenweise durchs Stossen verkleinertes Wismuthmetall so hinein, dass, wenn das eine aufgelöst worden ist, erst ein anderes hinzugefügt wird. Ist auf diese Art alles Wismuth aufgelöst worden, ohne dass sich eine weisse pulverige Substanz am Boden des Gefässes abgeschieden hat, so setze man noch ein Stückchen Wismuthmetall hinzu, und lasse es mit der Flüssigkeit so lange in Berührung, bis es sich entweder noch auflöst, oder bis sich etwas weisses Pulveriges am Boden zeigt. Sollte letzteres noch nicht, sondern vielmehr nochmahls eine vollkommene Auflösung erfolgt seyn, so füge man auf die angeführte Art noch ein oder das andere Stückchen Metall der Auflösung hinzu, bis sich Pulveriges auszuscheiden anfängt, welches ein Zeichen der erfolgten Sättigung der Auflösung mit Metall ist. Nunmehr verdünne man die Auflösung mit so viel als sie beträgt, destillirtem Wasser und filtrire sie durch ein sauberes Filter; ist dieses geschehen, so trage man sie allmählig unter beständigem Umschütteln in eine saubere Glasflasche oder Kolben, in welcher sich 30 Mahl so viel destillirtes Wasser, als das aufgelöste Metall beträgt, befindet. Der hierdurch erhaltene weisse lockere Niederschlag muss so bald als möglich durch ruhiges Stehen, Abgiessen und Filtriren von der darüber stehenden säurehaltigen Flüssigkeit getrennt, vom Filter in das vorige Gefäss oder in ein Zuckerglas

zurückgegeben, noch 2 Mahl mit halb so viel destillirtem Waſſer, als die erſte Flüſſigkeit betrug, ausgewaſchen, auf die vorige Art jedes Mahl von der Flüſſigkeit getrennt, endlich auf ein Filter geſammelt, nach Ablaufen der Flüſſigkeit auf ſauberes Flieſspapier ausgebreitet, in warmer Luft getrocknet und etwas zerrieben, gegen den Zutritt des Lichts in Glasflaſchen aufbewahrt werden. Wohl zu bemerken iſt es, daſs die ganze Behandlung des Niederſchlags ſowohl entfernt vom Sonnenlichte, als auch von ſchwefeligen Dünſten geſchehen müſſe, weil es durch den Einfluſs beider leicht ſchwarz gefärbt wird.

Bey dem angeführten Verfahren laſſen ſich gewöhnlich von 16 Theilen aufgelöſtem Wismuthmetalle 16 bis 17 Theile ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd gewinnen, ohne dazu das durch Kali aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit auszuſcheidende Oxyd zu rechnen, welches auf beſagte Menge noch gegen 3 bis 4 Unzen beträgt; jedoch wegen ſeiner gelben oder graulichen Farbe nicht als ein dem vorigen gleiches Produkt, ſondern zu einer neuen Auflöſung angewendet werden kann.

§. 316.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Der Vorgang bey vorſtehender Arbeit iſt folgender: Wenn Wismuthmetall in kleinen Portionen mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo entzieht das Wismuth allmählig einem Antheile Salpeterſäure einen Theil ſeines Sauerſtoffs, jedoch mit groſser Lebhaftigkeit und unter bemerkbarer Wärmeentwickelung, wird dadurch zum Wismuthoxyde, welches ſich gleichzeitig mit einer andern Portion Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Wismuthoxyde mit Ueberſchuſs an Säure vereinigt und in der Flüſſigkeit aufgelöſt

bleibt. Die unvollkommen desoxydirte Salpeterſäure entweicht als Salpetergas, und als Rückſtand bleibt endlich neben etwas Wismuthmetall oft ein ſchwarzes Pulver von geſchwefeltem Wismuth. Wird nun eine beſtimmte Portion Salpeterſäure mit ſo viel Wismuthmetall allmählig in Berührung geſetzt, daſs dieſes nicht nur hinreicht, alle Salpeterſäure, die nicht zur Bildung von ſalpeterſaurem Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Säure gehört, zur Bildung von dieſem zu beſtimmen, ſondern auch noch ein Ueberſchuſs zugegen iſt, ſo entzieht es auch allmählig dem ſalpeterſauren Wismuthoxyde mit Ueberſchuſs an Säure ſeinen Antheil an freyer Säure, wodurch nicht nur das überſchüſſige Wismuthmetall in ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd verwandelt, ſondern auch diejenige Portion ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Säure, der die überſchüſſige Säure entzogen worden iſt, genöthigt wird, ſich als ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd aus der Flüſſigkeit auszuſcheiden, wodurch, wenn genug Wismuthmetall eine hinreichende Zeit mit einer ſolchen Auflöſung in Berührung bleibt, alles ſaure ſalpeterſaure Wismuthoxyd in ein ſolches Salz verwandelt werden kann. Wird das Wismuthmetall mit der Salpeterſäure in dem angegebenen Verhältniſſe auf einmahl in Berührung geſetzt, ſo erfolgt wegen der ſich dabey gleich anfangs ſtärker und häufiger entwickelnden Wärme in kurzer Zeit eine ſo heftige mit ſteigender Hitze begleitete Desoxydation eines Theils der Säure durch das Metall, daſs nicht nur plötzlich alles Wismuthmetall oxydirt und in pulveriges ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd verwandelt, faſt alle Flüſſigkeit verjagt, der desoxydirte Theil der Säure als Salpetergas in dicken rothen Dämpfen und ſogar als oxydirtes Stickgas entwickelt, und das Glas, worin die Arbeit vorgenommen worden iſt, zerſprengt wird. Wegen dieſer heftigen Reaction des Wismuthmetalls auf die Salpeterſäure, wenn beide in groſser

Menge mit einander in Berührung gesetzt werden, ist es eben nöthig, die Vereinigung beider auf die eben beschriebene Weise allmählig vorzunehmen.

Wenn die mit Wismuthoxyd gesättigte salpetersaure Wismuthoxydauflösung mit Ueberschuss an Säure mit der gehörigen oben angegebenen Menge Wasser in Berührung gesetzt wird, so erfolgt eine unvollkommene Zerlegung derselben durch eine Theilung der Bestandtheile; es fällt als ein weisses lockeres krystallinisches Pulver, salpetersaures Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd, in der Flüssigkeit zu Boden, und salpetersaures Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Säure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Da jenes in einer grossen Menge Wasser wieder auflöslich ist, besonders wenn die saure Flüssigkeit noch damit in Berührung bleibt, so darf man, wenn man nicht einen grossen Verlust an Oxyd erleiden will, weder mehr Wasser als das vorgeschriebene, welches zur Ausscheidung eben hinreichend ist, anwenden, noch das Ausgeschiedene lange besonders mit der sauren Flüssigkeit in Berührung lassen.

Das ausgeschiedene salpetersaure Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd muss deshalb möglichst schnell von der Flüssigkeit, aus welcher es geschieden ist, getrennt und getrocknet werden, weil es nicht nur einen Antheil des in der sauren Flüssigkeit aufgelösten salpetersauren Wismuthoxyds disponirt, sich krystallinisch niederzuschlagen, sondern auch selbst bey längerem Stehen im feuchten Zustande geneigt ist, in einen Zustand grösserer krystallinischer Massen zu treten, wodurch seine feine lockere Beschaffenheit verloren geht.

Die abgegossene Flüssigkeit lässt nicht nur durch Alkalien einen Antheil Oxyd durch einfache Verwandtschaft aus sich ausscheiden, sondern auch durchs Hinstellen an das Licht ohne Wärmeentwickelung, oder durch allmähliges Verdunsten ein Antheil neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in vierseitigen Prismen krystallisirt aus sich darstellen.

§. 317.

Beschreibung der Eigenschaften des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ueberschuss an Oxyd.

Das salpetersaure Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd kommt in Gestalt eines blendend weissen klein krystallinischen lockern Pulvers vor, kann jedoch auch in deutlichern prismatischen Krystallen dargestellt werden; es ist im frisch gefällten Zustande in sehr vielem Wasser auflöslich, getrocknet aber höchst schwer auflöslich; in Salpetersäure ist es ziemlich leicht auflöslich und stellt damit wieder saures salpetersaures Wismuthoxyd dar, aus welchem durchs Verdunsten und Abkühlen ein krystallisirtes saures salpetersaures Wismuthoxyd dargestellt werden kann. Durchs Sonnenlicht und Schwefelwasserstoffgas wird es, besonders im feuchten Zustande, schnell bräunlich schwarz gefärbt, und ist letzterer Eigenschaft wegen, auch ein Entdeckungsmittel des Schwefelwasserstoffs. Durch concentrirte Schwefelsäure läfst sich die Salpetersäure daraus ausscheiden; dasselbe erfolgt auch etwas verändert durchs Glühen, wobey das Wismuthoxyd zu einem gelben Glase schmilzt. Aetzkali sondert auch durch nähere Verwandtschaft die Salpetersäure aus.

§. 318.

Prüfung des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ueberschuss an Oxyd auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Als mögliche Verunreinigungen des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ueberschuss an Oxyd können angesehen werden: 1) die durch Einwirkung des Sonnenlichts und von Schwefeldünsten erfolgte Schwärzung und die, durch Beymischung des durch Kali bewirkten Niederschlags zu demselben, hervorgebrachte grauliche Farbe; beide Verunreinigungen entdeckt der Augenschein; 2) die durch schwefelsaures Kalk; eine solche entdeckt die Auflösung des Präparats in Salpetersäure, wobey

das schwefelsaure Kalk zurückbleibt; 3) die durch Bleyweiss; eine solche entdeckt sowohl das Aufbrausen beym Auflösen in Salpetersäure, als auch der mit Schwefelsäure in der Auflösung Statt findende weisse Niederschlag; 4) die durch Stärkenmehl; eine solche Verunreinigung entdeckt, ausser der leichten Beschaffenheit, der beym Anrühren mit kochendem Wasser entstehende Kleister.

C.

Von den salzsauren Salzen *).

Hydrochlorinsaure Salze.

(*Salia muriatica.*)

a) Vom salzsauren Kali.

Hydrochlorinsaures Kali.

(Digestivsalz. Salzsaures Pflanzenlaugensalz. Kochsalzsaure Potasche. *Kali muriaticum. Sal digestivum s. febrifugum Sylvii. Alkali vegetabile salitum. Potassinum muriaticum.*)

§. 319.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Kali kannte bereits Sylvius de la Boe in der ersten Hälfte des 17ten Jahrhunderts, und nach ihm wurde es *Sal digestivum s. febrifugum Sylvii*

*) Unter dieser Abtheilung sollen nicht nur die wahren salzsauren Salze, sondern auch die eigentlichen Chlorinverbindungen abgehandelt und begriffen werden. Freylich möchte es consequenter scheinen, diese beiden Klassen von Körpern von

genannt; jedoch wurden erst in neuern Zeiten seine Bestandtheile bestimmter durch Bergmann, Rose und Bucholz näher ausgemittelt.

M. s. hierüber Sylvius *de affectionibus epidem. Leidens. causar. naturalium Disputatio decima*, Cap. 10. p. 49.; und Bucholz und Gren's Grundriss der Chemie, 1. Th. 1809. S. 527.

§. 320.

Gewinnungsarten des salzsauren Kali und Reinigung desselben.

Das salzsaure Kali (*Kali muriaticum*) wird als Nebenprodukt bey mehreren Arbeiten erhalten, z. B. bey der Ausscheidung des kohlenstoffsauren Ammoniums durch Potaschenkali, und bey der Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem weinsteinsauren Kali, durch salzsaures Kalk, und man hat bloss nöthig, jenen Rückstand in genugsamem Wasser aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, und durch allmähliges Verdunsten derselben und Abkühlen das Salz abzuscheiden; auf welche Weise sich auch aus der letztern Flüssigkeit von der Zerlegung des weinsteinsauren Kali durch salzsaures Kalk das salzsaure Kali absondern lässt. Da jedoch durch ein solches Verfahren das salzsaure Kali noch nicht rein genug dargestellt werden kann, sondern entweder im ersten Falle noch anhängendes schwefelsaures Kali der Potasche, oder im letzten Falle weinsteinsaures Kalk enthält, so erfordert gedachtes Salz noch eine Reinigung von jenen Bey-

einander zu trennen; allein die grosse Aehnlichkeit mehrerer Chlorinverbindungen mit den Salzen, als welche sie auch bisher von den Chemikern und Pharmaceuten angesehen und abgehandelt wurden, mag es um so mehr entschuldigen, beide Körperklassen hier zusammen abzuhandeln; da das gegentheilige Verfahren leicht den grössten Theil der Pharmaceuten in Verwirrung bringen könnte. Es versteht sich übrigens von selbst, dass die wahren Chlorinverbindungen nach den Davy'schen Ansichten gehörigen Orts angedeutet und ihren verschiedenen Verhältnissen nach werden erklärt werden.

mifchungen, und diefe wird folgender Maafsen bewirkt: Man löfe das unreine falzfaure Kali in 3 Theilen kaltem Waffer durch Schütteln auf, filtrire die Auflöfung durch fauberes Fliefspapier und gebe fie zum langfamen Verdunften in eine porcellanene oder gläferne Abrauchfchale oder in einen zinnernen oder filbernen Keffel auf warmen Sand, bis fich einzelne Kryftalle in Geftalt hohler vierfeitiger Trichter auszufcheiden anfangen; hierauf ftelle man das Gefäfs zum Erkalten einige Tage an einen kalten Ort, fondere die ausgefchiedenen Kryftalle ab, die auf fauberem Fliefspapier zu trocknen, von einzelnen zuerft mit ausgefonderten fremden Kryftallen mechanifcher Weife zu reinigen und wohl aufzuheben find. Die rückftändige Flüffigkeit behandle man fo lange wie angeführt worden ift, als fich noch Kryftalle befchriebener Art ausfcheiden. Zur Sommerszeit kann man auch die bis zum Kryftallifiren verdunftete Flüffigkeit wohlbedeckt an einen von der Sonne befchienenen Ort ftellen, wodurch noch fchönere Kryftalle als beym vorigen Verfahren gewonnen werden können.

§. 321.

Befchreibung der Eigenfchaften des falzfauren Kali.

Das falzfaure Kali fchmeckt rein falzig, kryftallifirt theils in kleinen würfelichten Kryftallen, theils in hohlen vierfeitigen Trichtern, die aus lauter würfelförmigen Kryftallen zufammengefetzt find, theils auch in rechtwinkeligen Säulchen, die an der Luft beftändig find. Es ift in 3 Theilen kaltem und etwas weniger heifsem Waffer auflöslich. Es enthält im kryftallifirten Zuftande in 100 Theilen nach Bucholz und Rofe $62\frac{3}{10}$ Kali, $32\frac{7}{10}$ Salzfäure und 5 Kryftallwaffer. Es fchmelzt erft in der Glühhitze, vorher aber verpraffelt oder verkniftert es, und ftellt geglühet nach Davy Chlorinkalium (Kalium-Chlorid) dar; indem der Wafferftoff der Hydrochlorinfäure (Salzfäure) fich mit

dem Sauerstoffe des Kali zu Wasser verbindet, welches entweicht, indem das Chlorin und Kalium vereint zusammentreten. Wird eine concentrirte Auflösung davon mit einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure in Berührung gesetzt, so erleidet es eine unvollkommene Zerlegung und es sondern sich pulverige Krystalle, aus einem Theil Kali mit der Weinsteinsäure erzeugten Weinsteins (saures weinsteinsaures Kali) aus.

Dieser letzten Eigenschaft wegen wird es als Reagens zur Entdeckung der Weinsteinsäure oder zur Entdeckung der Verfälschung der Zitronensäure durch Weinsteinsäure angewendet, weil es durch erste nicht zerlegt wird; weniger wird dieses Salz als ein Arzneymittel in unsern Tagen angewendet.

§. 322.

Prüfung des salzsauren Kali auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die Verfälschungen oder Verunreinigungen, denen das salzsaure Kali ausgesetzt seyn kann, dürften folgende seyn: 1) die durch schwefelsaures Kali, und 2) die durch salzsaures Natron.

Die erste Beymischung entdeckt sehr leicht der weisse in Wasser und Säuren unauflösliche Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu einer Auflösung dieses Salzes etwas einer Auflösung von salzsaurem Baryt tröpfelt.

Die zweyte Beymischung, die durch salzsaures Natron, entdeckt man, falls sogar salzsaures Natron anstatt des salzsauren Kali vorräthig gehalten wird, durch den Mangel sich bildenden Weinsteins unter den im vorigen §. angegebenen Umständen, und die einer geringern Beymischung durch Zerlegung des Salzes durch die

Hälfte Schwefelsäure in der Glühhitze und Krystallisiren des salzigen Rückstandes, der bey der Statt findenden Verfälschung schwefelsaures Natron enthalten wird.

b) Vom salzsauren Natron.

Hydrochlorinsaures Natron.

(Kochsalz oder Speisesalz. Meersalz. Salzsaures Mineralalkali. *Natrum muriaticum. Sal culinare. Sal marinum. Alkali minerale muriatosum.*)

§. 323.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Natron ist eins von denen, den Menschen am frühesten bekannten Salzen. Seine Entdeckung war auch um so leichter, da es nicht nur in ungeheurer Menge auf dem Erdboden fast überall verbreitet, sondern auch im Meerwasser in grosser Menge enthalten ist, welches letztere besonders leicht die Veranlassung zur Entdeckung jenes Salzes geben konnte, da es oft durch stürmisches Wetter ans feste Land gebracht wird, und nach Verdunstung des Wassers durch die Sonnenwärme mehr oder weniger rein zurückbleibt. Schon in ältern Zeiten wurde in Aegypten aus einem See bey Memphis das Kochsalz, nach Plinius Zeugniss, der im 1sten Jahrhundert lebte und es *Sal* (Salz) nannte, gewonnen; dass es jedoch noch viel früher bekannt war, dafür sprechen mehrere Stellen der Bibel.

M. s. hierüber Plinius L. 31. c. 7.

So alt nun auch die Kenntniss des Gebrauchs und der Gewinnung des Kochsalzes ist, so ist doch die Kenntniss seiner Mischung bis auf die neuesten Zeiten unbekannt geblieben. Erst du Hamel erkannte 1736, dass es aus Natron (Mineralalkali) und Salzsäure bestehe,

ſtehe, und Bergmann beſtimmte das quantitative Verhältniſs der Beſtandtheile zuerſt in den ſiebziger Jahren des 18ten Jahrhunderts, welches durch Roſe und Bucholz 1802 und 1806 berichtigt wurde.

M. ſ. hierüber d. chemiſchen Abhandl. der königl. Akadem. d. Wiſſenſchaften zu Paris 1756, u. das neue chemiſche Archiv v. Crell, B. IV. 166. 170.; ſ. Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung d. Chemie, 3tes Heft, 1802. S. 127 u. folg.; ſ. Roſe in Gehlen's neuem chemiſchen Journal der Chemie, 6ter Band. 1806. S. 22 u. f.

§. 324.

Gewinnungsarten des ſalzſauren Natrons, und Verfahren, es zu reinigen.

Das ſalzſaure Natron (*Natrum muriaticum*) iſt, wie ſchon bemerkt worden, das am häufigſten in der Natur verbreitete Salz. Es kommt theils fertig und ſo rein, daſs es zu ſeiner völligen Reinigung nur eines Zerklopfens oder einer Reinigung durchs Auflöſen und Kryſtalliſiren durchs Verdunſten bedarf, als Steinſalz (*Sal gemmae*) vor, das mehr oder weniger durchſichtig und ungefärbt, oder gelb, roth und blau gefärbt, und derb oder in groſsen Maſſen kryſtalliſirt iſt, wie in Ungarn, Deutſchland, Gallizien, der Moldau und Siebenbürgen, wo es ganze Gebirgslager bildet; theils findet man es als Salzſtein mit Gyps vereinigt, aus welchem es durchs Auslaugen und Verdunſten gewonnen wird; theils in Waſſer aufgelöſt wie im Meerwaſſer, woraus durchs Verdunſten ein unreines Kochſalz, das Meerſalz (*Sal marinum*), geſchieden, und in Salzſoolen, aus welchen durchs Verdunſten und Reinigen von den fremdartigen Salzen das Soolenſalz gewonnen wird. Sind dieſe Salzſoolen von einem geringen Salzgehalte, ſo werden ſie zur Erſparung des Feuers erſt in eigenen Gradierhäuſern, in welchen die Soole, indem ſie durch verſchiedene Lager von Strauchwerk oder Dornwellen läuft, ſehr fein zertheilt der Zugluft ausgeſetzt wird, durch dabey Statt

findende Verdunstung des überflüssigen Wassers reichhaltiger gemacht, wobey sich zugleich der gröfste Theil von schwefelsaurem und kohlenstoffsaurem Kalk und Eisenoxyd, welches die Soole aufgelöst hielt, absondern wird.

Die so eingedickte und gereinigte Soole wird nun in grofsen flachen eisernen Kesseln (Salzpfannen) eingedickt, wenn sie vorher mit Rindsblut geschäumt worden ist. Während des Eindickens sondert sich das Kochsalz auf der Oberfläche aus, und wird, wenn genug davon ausgeschieden worden ist, durch eigene geflochtene Körbe herausgenommen, und, nachdem die anhängende Flüssigkeit abgetröpfelt ist, in eigenen Trockenkammern getrocknet. Zuletzt bleibt eine Lauge, die Mutterlauge des Kochsalzes, zurück, die wenig oder kein Kochsalz mehr, dagegen salzsaure Bittererde, oder salzsaures Kalk und dergl. enthält. Am Boden der Pfanne befindet sich der sogenannte Pfannenstein, welcher aus den schwerauflöslichen Bestandtheilen der Soole besteht: er enthält gewöhnlich, aufser noch einem Antheil Gyps, etwas Kochsalz, Bittersalz und Glaubersalz, wenn dergleichen die Soole als Bestandtheil enthielt.

Durch die Salze der Mutterlauge wird gemeiniglich mehr oder weniger das salzsaure Natron verunreinigt und erhält dadurch immer ein feuchtes Ansehn. Um ein von diesen und andern es verunreinigenden Stoffen gereinigtes salzsaures Natron zu gewinnen, verfahre man wie folgt: Man nehme eine beliebige Menge eines guten Kochsalzes, wasche es mit der Hälfte so viel reinem kalten Wasser als es wiegt, in einem sauberen schicklichen irdenen Gefäfse, und gebe das Ganze auf ein sauberes Stück Linnen zur schnellen Absonderung der Flüssigkeit. Das rückständige Salz löse man in 3 Theilen so viel Wasser als es beträgt, auf, filtrire die Auflösung, und verdunste sie in einem zinnernen Kessel bey gemäfsigtem Feuer so lange, als sich noch regelmäfsige saubere Krystalle von salzsaurem Natron abschei-

den, die alsdann von der rückständigen, wenige Unzen betragenden Flüssigkeit getrennt, auf sauberem Fliesspapier getrocknet, und in saubern Gefäßsen gegen Staub und Schmutz wohl verwahrt, mit gereinigtes salzsaures Natron (*Natrum muriaticum depurat.*) bezeichnet, aufbewahrt werden müssen. Die letzte Salzlauge und die Abwaschflüssigkeiten können, da sie noch kochsalzhaltig sind, zu einem andern Gebrauche aufgehoben werden.

§. 325.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Reinigung des salzsauren Natrons.

Durch das Abwaschen des salzsauren Natrons mit kaltem Wasser in dem angeführten Verhältnisse, werden die diesem Salze anhängenden zerfliesslichen Salze, als die salzsaure Bittererde und das salzsaure Kalk, davon abgespühlt. Durchs allmählige Verdunsten wird das salzsaure Natron in regelmäßsiger Form ausgeschieden, und, damit ein etwa anhängender geringer Antheil gedachter Salze noch getrennt werde, so wird die Auflösung nicht völlig zur Trockne verdunstet, und folglich werden diese in der letzten Lauge zurückgehalten.

§. 326.

Beschreibung der Eigenschaften des salzsauren Natrons.

Das reine salzsaure Natron zeichnet sich durch seinen bekannten rein salzigen Geschmack aus; es krystallisirt in völlig ungefärbten, etwas durchsichtigen Würfeln; jedoch erscheint es gewöhnlich beym Verdunsten in der Gestalt eines vierseitigen Trichters, der aus lauter kleinen Würfeln treppenförmig zusammengesetzt ist. Es ist an der Luft unveränderlich. Das Feuchtwerden desselben an der Luft ist ein Zeichen anhängenden salzsauren Kalks oder salzsaurer Bittererde. Nach Buch-

olz und Rose enthält es 53,20 Natron, 40,80 Salzsäure und 6 Theile Krystallwasser in 100 Theilen. Es ist im kalten und heissen Wasser fast gleich löslich, und bedarf $2\frac{14}{17}$ kaltes und $2\frac{11}{17}$ heisses Wasser zur Auflösung; daher es sehr schwierig durchs Abkühlen und nur mit Vortheil durchs Verdunsten zu krystallisiren ist. Im Feuer verknistert das salzsaure Natron, indem es schnell sein Krystallwasser verliert, und schmilzt erst bey starker Rothglühhitze, ohne dass dadurch dessen Salzsäure verflüchtigt wird; vielmehr ist beym Weissglühfeuer das ganze Kochsalz flüchtig, und es erleidet beym bemerkten Glühen nach Davy eine Umänderung in Chlorinnatronium, ganz auf die Art, wie oben beym salzsauren Kali angeführt worden ist.

§. 327.

Prüfung des salzsauren Natrons auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des salzsauren Natrons sind folgende: 1) die durch die angeführten zerfliesslichen Salze, durch das salzsaure Kalk und die salzsaure Bittererde. Diese lassen sich schon aus der feuchten Beschaffenheit, noch mehr aber durch einen Niederschlag erkennen, welcher durch eine Auflösung von kohlenstoffsäuerlichem Kali in einer Auflösung davon in 6 Theilen Wasser entsteht. 2) Die durch anhängendes Glaubersalz, welches der weisse, sowohl in Wasser und Säuren unauflösliche Niederschlag, der beym Vermischen einer Auflösung davon in 6 Theilen destillirtem Wasser mit etwas einer Auflösung von salzsaurem Baryt entsteht, entdeckt, wenn übrigens die Abwesenheit des schwefelsauren Kalks durch die Nichtstattfindung eines Niederschlags, vermittelst Hinzumischung einer Lösung des sauerkleesauren Kalis zu einer Lösung des zu prüfenden Salzes dargethan worden ist.

c) Vom salzsauren Kalk.

Hydrochlorinsaures Kalk.

(Salzsaure Kalkerde. Fixer Salmiak. *Calcareum muriaticum. Calx muriatica. Sal ammoniacum fixum.*)

§. 328.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Kalk, welches als Rückstand bey der Ausscheidung des Ammoniums durch das Kalk aus dem Salmiak zurückbleibt, kannten schon die beiden im 15ten Jahrhundert lebenden Hollande, und nannten es fixen Salmiak.

M. s. hierüber Bergmann *de primordiis chemiae* in Vol. IV. *opusculor. physicor. et chemic.* Leipz. 1788. S. 135.

Jedoch blieb lange die eigentliche Natur dieses Salzes unbekannt; denn Einige hielten es wegen seiner Natur zu zerfließen, und durch den überschüssigen Theil Kalk, welchen es gemeiniglich enthält, den Violensaft grün zu färben, für ein Alkali.

Neumann zeigte im dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, daß sich aus diesem Salze das Kalk durch Potaschenauflösung abscheiden lasse.

M. s. hierüber d. *Praelectiones chymicae*, herausgegeben von Joh. Christ. Zimmermann. Berlin, 1740. 4.

Durch Bergmann, Kirwan und Wenzel wurden endlich die Bestandtheilverhältnisse dieses Salzes ausgemittelt, unter welchen Angaben die von Wenzel die richtigere zu seyn scheint.

M. s. hierüber Wenzel's Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden, 1777. 8.

Westrumb gab 1805 eine gute Vorschrift, ein reines salzsaures Kalk zu gewinnen, die indessen nicht

auf die Benutzung des oft als Nebenprodukt in den Apotheken vorkommenden salzsauren Kalks Rücksicht nimmt, und daher in dieser Hinsicht einer Ergänzung bedarf.

M. s. hierüber dessen Handbuch der Apothekerkunst, 3te Ausgabe. Hannover, 1805. §. 736.

§. 329.

Beste Bereitungsart des reinen und reinsten salzsauren Kalks.

Das salzsaure Kalk (*Calcareum muriaticum*) wird als Nebenprodukt bey der Bereitung des Aetzammoniums und des kohlenstoffsauren Ammoniums in manchen Apotheken sehr häufig gewonnen (§. 178.); jedoch ist es in diesem Zustande noch keinesweges als rein anzusehen, sondern es enthält noch Eisenoxyd und Alaunerde des Kalks, überschüssiges Kalk, oft, wenn die Zerlegung des Salmiaks nicht vollendet worden, etwas Salmiak und Ammonium, und, war die Destillation in einer kupfernen Blase vorgenommen, etwas Kupferoxyd. Um es von diesen Stoffen gereinigt darzustellen, verfahre man wie folgt: Man weiche den Rückstand von der einen oder der andern der angeführten Arbeiten mit so viel Wasser auf, daſs eine dünne Flüssigkeit entsteht, setze jetzt noch den 20sten oder 30sten Theil Aetzkalk der Mischung zu, bringe sie in einem eisernen Topfe zum Kochen, und erhalte sie darin, bis alles Ammonium verflüchtigt worden ist, das sich etwa noch aus dem unzerlegten Salmiak hat entwickeln können, und welches durch die gänzliche Abwesenheit des Geruchs sich offenbart; zugleich wird sich dadurch das im Salmiak oder Aetzammonium aufgelöst gewesene Kupferoxyd und das Eisenoxyd der Mischung gröſstentheils ausgeschieden haben. Jetzt sondere man das Flüssige von dem Unaufgelösten und Ausgeschiedenen durch ein Filter, gebe es wieder in den vorher gereinigten eisernen Kessel, und verdunste es bis zur Syrupsconsistenz;

die verdunſtete Flüſſigkeit verdünne man mit $\frac{1}{2}$ ſo viel Waſſer als ſie beträgt, gebe ſie abermahls zur Abſonderung eines Theils ſich während des Verdunſtens ausgeſchieden habenden kohlenſtoffſauren Kalks auf ein Filter, verdunſte das Filtrat in dem vorher geſäuberten Keſſel bis zur ſtarken Trockne, fülle mit der trocknen Maſſe einen ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel wohl an, bringe ſolchen, nachdem er vorher mit einem wohlpaſſenden Deckel bedeckt worden iſt, durch ein mit möglichſter Behutſamkeit, damit der Tiegel nicht reiſse, verſtärktes Kohlenfeuer nebſt ſeinem Inhalte zum Glühen, und halte die darin befindliche glühend ſchmelzende Salzmaſſe eine halbe Stunde in glühendem Fluſſe; hierauf gieſse man ſie in einen gehörig erwärmten ſauberen Mörſer aus, pülvere die erkaltete Maſſe, fülle ſie möglichſt warm in eine ſchnell und wohl zu verſchlieſsende Glasflaſche, damit ſie nicht wieder feucht werde, und hebe ſie, mit reines waſſerfreyes ſalzſaures Kalk (*Calcareum muriaticum purum*) bezeichnet, zum Gebrauch auf. Ein ſolches gereinigtes ſalzſaures Kalk iſt zu gewiſſen pharmaceutiſch chemiſchen Arbeiten, z. B. zur Bereitung des abſoluten Alkohols und zur Darſtellung eines völlig waſſer- und weingeiſtfreyen Schwefeläthers, von mehr als hinreichend guter Beſchaffenheit; allein zum arzneylichen Gebrauche iſt es noch nicht rein genug; zu ſolchem Zweck iſt es daher nöthig, es nochmahls in Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung zu filtriren, wodurch ein Theil Alaunerde und Eiſenoxyd, der von der durchs Glühen zerſetzten ſalzſauren Alaunerde und ſalzſaurem Eiſenoxyde herrührt, abgeſchieden wird, die filtrirte Flüſſigkeit zu prüfen, ob ſie noch einen lockern gallertartigen Niederſchlag mit Ammonium gebe, und mit Galläpfeltinctur ſchwarz oder violett gefärbt werde, welches erſtere auf einen Hinterhalt von Alaunerde, und letzteres auf einen Antheil von Eiſenoxyd bey unſerm Salze deuten wird, in welchem Falle die Auflöſung mit dem 32ſten Theile des darin aufgelö-

ften falzfauren Kalks gepülverten reinen Aetzkalk eine Zeit lang in Digeftion gefetzt werden mufs, fo lange bis etwas der hellen filtrirten Flüffigkeit weder durch Aetzammonium getrübt, noch durch Galläpfeltinctur gefärbt wird, worauf die Flüffigkeit abermahls abfiltrirt wird, wodurch fie auch von dem Hinterhalte von Aetzkalk, den die Salzmaffe noch enthielt, und der während des Verdunftens kohlenftofffauer wurde, befreyet wird. Die helle Flüffigkeit verdampfe man in einem zinnernen Keffel bis zur Syrupsconfiftenz, und endlich bis zur Trockne in einer Porcellan - Abrauchfchale, oder in einem andern wohlglafurirten irdenen Gefchirre, bis zur ftaubigen Trockne; gebe das trockne Salzpulver fchnell in ein fauberes, wohl zu verfchliefsendes Glas, und hebe es, wohl gegen den Zutritt feuchter Luft verwahrt, mit trocknes reinftes falzfaures Kalk (*Calcareum muriaticum puriffimum exficcatum*) bezeichnet, auf. Sollte fich während des letztern Verdunftens noch etwas Pulveriges ausgefchieden haben, fo mufs die Flüffigkeit davon erft vor dem gänzlichen Eindicken befreyet werden.

§. 330.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des reinen und reinften falzfauren Kalks.

Durch das Kochen der das falzfaure Kalk enthaltenden Flüffigkeit mit Aetzkalk, wird das in der Flüffigkeit noch unzerlegt befindliche falzfaure Ammonium zerlegt und das Ammonium verjagt, indem fich das Kalk mit der Salzfäure des falzfauren Ammoniums zum falzfauren Kalke vereinigt, und indem jenes Salz zerftört und das Ammonium verjagt wird, wird das vorher aufgelöfte Kupferoxyd, wenn welches bey der Mifchung war, feines Auflöfungsmittels beraubt, und fällt gröfstentheils zu Boden; durchs Filter wird das überfchüffige nicht aufgelöfte Kalk, der gröfste Theil des Eifenoxyds

des Aetzkalks und salzsauren Kalks, und das Kupferoxyd von der Flüssigkeit geschieden; durch das Sieden im eisernen Kessel wird noch jede Spur von Kupfer aus der Auflösung abgesondert; indem das Eisen sich mit dem Sauerstoff und der Salzsäure, die mit dem Kupfer verbunden waren, vereinigt, und dadurch das Kupfer metallisch ausscheidet; zugleich sondert sich durchs Verdunsten noch ein Antheil in der Flüssigkeit befindliches Aetzkalk aus, nachdem es durch Anziehung von Kohlenstoffsäure aus der Luft in Wasser unauflöslich geworden ist. Durchs Filter wurde es auch von der Auflösung getrennt. Durch das glühende Schmelzen der eingetrockneten Salzmasse wird sowohl das noch dabey befindliche salzsaure Eisenoxyd und die salzsaure Alaunerde zerstört, indem die Salzsäure davon verflüchtigt wird, und durch nochmahliges Auflösen und Filtriren wird das ausgeschiedene Eisenoxyd, die Alaunerde und noch ein Theil kohlenstoffsaures Kalk von der Flüssigkeit getrennt, und gemeiniglich ist nun das salzsaure Kalk rein. Das nochmahlige Sieden des aufgelösten salzsauren Kalks mit reinem Aetzkalke, falls es noch einen Hinterhalt von salzsaurem Eisenoxyde und Alaunerde enthalten sollte, bewirkt deren Abscheidung dadurch, daſs, indem das Kalk an die Salzsäure tritt, jene Stoffe zu Boden fallen, und durchs Filter, nebst dem überschüssigen Kalke, abgeschieden werden. Das schnelle Verwahren der getrockneten Salzmasse in vor der Luft verschlossenen Gefäſsen ist deshalb nothwendig, weil dieses Salz die Feuchtigkeit aus der Luft leicht anzieht, und zerflieſst.

§. 331.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen salzsauren Kalks.

Das salzsaure Kalk zerflieſst sehr leicht an feuchter Luft zu einer Flüssigkeit, die man sonst Kalköl (*Oleum calcis*) nannte. Es schmeckt unangenehm bit-

ter und etwas scharf. Es bleibt im glühenden Flusse in Bezug auf die Verflüchtigung der Salzsäure unzersetzt und zerfliesst in seinem Krystallwasser wie Wachs; dahingegen soll es nach Davy hierbey in Chlorinecalcium (Calciumchlorid) verwandelt werden, aus den oben beym salzsauren Kali (§. 321.) angeführten Gründen. Es läfst sich durch allmähliges Abkühlen einer sehr heifsen concentrirten Auflösung in sechsseitigen, auch vierseitigen gestreiften Prismen mit sehr scharf zulaufenden pyramidalen Endspitzen darstellen. Nach Wenzel ist in dem trocknen Salze die Säure gegen das Kalk wie 240 zu $231\frac{2}{3}$, und nach Bergmann enthalten 100 Theile krystallisirtes 0,44 Kalk, 0,31 Säure und 0,25 Wasser. Wegen seiner grofsen Verwandtschaft zum Wasser und Weingeist wird es zur Darstellung eines wasserfreyen Alkohols und eines weingeistfreyen Schwefeläthers angewendet. Seiner schnellen Zerfliefslichkeit wegen bringt es, wenn 3 Theile davon mit 2 Theilen Schnee gemischt werden, eine Kälte zuwege, wobey Quecksilber erstarrt. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich und die dadurch entstandene Auflösung hat die Eigenschaft, mit schön karminrother Flamme zu brennen. Aetzammonium bringt in einer Auflösung desselben keinen Niederschlag hervor; da hingegen kohlenstoffsaures Kali, Natron und Ammonium es zerlegen und daraus reines kohlenstoffsaures Kalk fällen. Mit Aetzkalk gekocht, entsteht ein salzsaures Kalk mit Ueberschufs der Basis, welches in langen nicht zerfliefslichen Nadeln und Spiefsen krystallisirt; mit Aetzkalk im grofsen Ueberschufs geschmolzen, entsteht Homberg's Phosphor, eine Masse, die erstarrt im Dunkeln leuchtet, wenn man stark an sie schlägt, oder mit einem Eisendrathe daran kratzt.

§. 332.

Prüfung des reinſten ſalzſauren Kalks auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen eines zum Arzneygebrauche beſtimmten reinſten ſalzſauren Kalks ſind die durch Eiſen, Alaunerde und Kupfer; falls ein ſolches Salz ohne vorhergegangene Reinigung durch bloſses Auflöſen, Filtriren und Eindicken des Rückſtandes von der Deſtillation des Aetzammoniums gewonnen worden wäre. Die Art, das Eiſen und die Alaunerde darin zu entdecken, iſt oben §. 329. angeführt worden. Die Verunreinigung durch Kupfer giebt der Kupferniederſchlag leicht zu erkennen, welcher beym Hineinſtecken eines polirten Eiſens in eine geſättigte Auflöſung eines ſolchen Salzes entſteht.

d) Vom ſalzſauren Baryt.

Hydrochlorinſaures Baryt.

(Salzſaure Schwererde. *Barytum muriaticum* ſ. *Baryta muriatica. Terra ponderoſa ſalita.*)

§. 333.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Scheele, der Entdecker des Baryts, war auch 1775 der des ſalzſauren Baryts, obſchon er dieſes Salz nur noch unvollkommen kannte. Er erhielt es durchs Auflöſen des kohlenſtoffſauren Baryts in Salzſäure, welches er durchs Glühen des Schwerſpaths mit Kohle und Honig, Zerlegung des dadurch entſtandenen Schwefelbaryts mit Salzſäure, und Wiederzerlegung der dadurch entſtandenen Auflöſung von ſalzſaurem Baryt mit einer Auflöſung von reinem Weinſteinkali (unvollkommen kohlenſtoffſaures Kali) erhielt.

M. ſ. hierüber Scheele's *Opuſcula chemica et phyſica* Vol. II. p. 262. und die Ueberſetzung davon S. 171.

Bergmann änderte in der Folge (1775) diese Methode, Baryt aus dem Schwerspath zum salzsauren Baryt zu gewinnen, dahin ab, dass er bey diesem Verfahren den Honig wegliess, das Baryt mit Salpetersäure ausschied, und späterhin (1783) Kali beym Glühen der Masse zusetzte.

M. s. h. d. *Opusc. chem. et phys.* III. p. 591.; ferner d. *Sciagraphia regni mineralis*, 1783. §. 87. p. 47.

Wiegleb wendete 1783 zur Zerlegung des Schwerspaths und Abscheidung des Baryts daraus zur Bereitung des salzsauren Baryts die übersehene frühere und vortheilhaftere Methode Marggraf's wieder an, welcher zu Folge der Schwerspath durchs Schmelzen mit kohlenstoffsäurehaltigem Kali, Auslaugen der geschmolzenen Masse mit genugsamem Wasser zerlegt und dadurch ein kohlenstoffsaures Baryt abgeschieden wurde, das, mit Salzsäure gesättigt, durchs Verdunsten salzsaures Baryt gab. Ein Verfahren, das späterhin theils von Wiegleb, theils von andern Chemikern sehr verbessert wurde.

M. s. h. Wiegleb in v. Crell's neuesten Entdeckungen in der Chemie, 81. S. 14—18. §. 5. u. 7.; s. d. Handbuch der Chemie 2te Ausg. 2ter Bd. 1786. S. 321.; ferner Schlegel's u. Wiegleb's deutsches Apothekerbuch, 3te Ausg. II. 1797. S. 604.

Ilsemann gab 1788 ein Verfahren an, durchs Sieden des eisenhaltigen salzsauren Baryts, zu dessen Bereitung er sich eines nach Wiegleb's Vorschrift bereiteten kohlenstoffsauren Baryts, durchs Glühen des Schwerspaths mit kohlenstoffsaurem Kali erhalten, bediente, mit Aetzbaryt oder kohlenstoffsaurem Baryt dasselbe von Eisenoxyd gereinigt darzustellen. Ein Verfahren, das späterhin (1792) C. A. Hoffmann auch sehr brauchbar zur Abscheidung anderer metallischen Stoffe von salzsaurem Baryt fand, wenn eine hinreichende Menge Baryt angewendet wurde.

M. f. h. Göttling's Almanach 1788. S. 16. und Hoffmann in Bergrath Bucholz chem. Unterſuch. über die vorgeblichen giftigen Eigenſchaften des Witterits und der Schwererde u. ſ. w. Weimar, 1792. S. 49 u. f.

Hoffmann fand 1792 als das Reſultat vieler Verſuche folgendes Verfahren als das zweckmäſsigſte, das ſalzſaure Baryt rein zu gewinnen: Der fein gepülverte Schwerſpath wurde durch einſtündiges Schmelzen mit 2 Theilen reinem Potaſchenlaugenſalze zerlegt, der Rückſtand mit genugſamem Waſſer völlig ausgewaſchen, durch reine Salzſäure alles Auflösliche aufgelöſt, doch ſo, daſs keine überſchüſſige Säure in die Miſchung kam, und folglich das Lackmuspapier nicht geröthet ward. Der von 10 Unzen gepülvertem Schwerſpath erhaltenen Auflöſung des ſalzſauren Baryts ward ferner 1 Loth gebranntes kohlenſtoffſaures Baryt beygemiſcht und beide einige Stunden zuſammen digerirt; erfolgte in etwas der abfiltrirten Flüſſigkeit durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer kein gefärbter Niederſchlag, ſo ſey die Abſonderung der Metalloxyde durch das Baryt geendigt; gegentheils müſſe die Miſchung nochmahls mit etwas reinem gebrannten Baryt digerirt werden, worauf die filtrirte Flüſſigkeit durchs Verdunſten und Abkühlen zum Kryſtalliſiren gebracht werde.

M. f. h. am letzten angef. Orte S. 55.

Faſt zu gleicher Zeit gab Weſtrumb ein Verfahren an, das ſalzſaure Baryt rein zu gewinnen, wodurch das Hoffmann'ſche in etwas ergänzt und verbeſſert wurde. Dieſem zu Folge wird der Schwerſpath durch mehrſtündiges Rothglühen oder halbſtündiges Schmelzen mit 2½ bis 3 Theilen gereinigtem Potaſchenkali zerlegt, die geſchmolzene Maſſe mit genugſamem Waſſer ausgelaugt, die Lauge durchs Eindicken, nachdem vorher das durch die Schwefelſäure des Schwerſpaths mit dem Kali entſtandene ſchwefelſaure Kali durchs Kryſtalliſiren abgeſondert worden iſt, wieder auf Potaſchenkali

zur abermahligen Zerlegung des Schwerspaths benutzt, der ausgelaugte, das kohlenstoffsaure Baryt enthaltende Rückstand aber durch reine Salzsäure aufgelöst, die Mischung, nachdem sie mit einer vierfachen Menge destillirtem Wasser vermischt und zur Auflösung von abgeschiedenem salzsauren Baryt in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäſse erhitzt worden ist, filtrirt, und entweder zur Trockne oder zur Krystallisation verdunstet. Hierauf sollte das erhaltene Salz, wenn es irgend gefärbt oder einer metallischen Beymischung verdächtig ist, so lange der Glühhitze in einem Schmelztiegel ausgesetzt werden als es raucht, wodurch alle dem Schwerspath vielleicht beygemischt gewesenen, und mit der Salzsäure in Verbindung getretenen Metalle, als Mangan, Eisen, Kupfer, Spieſsglanz und Arsenik, theils verflüchtigt, theils im Wasser unauflöslich würden, so daſs nun die rückständige Salzmasse durchs Auflösen in genugsamem heiſsen destillirten Wasser, Filtriren und Krystallisiren rein dargestellt werden könnte u. s. f. Noch andere, auf die völlige Entfernung von Alaunerde, Kalk, Bittererde, Kupfer und Mangan sich beziehende Vorschriften führt Westrumb an, die theils deswegen, weil der Schwerspath mehrere dieser Stoffe nicht, oder doch nur höchst selten enthält, theils deshalb, weil sie durch das vorher beschriebene Verfahren durch gehöriges Glühen und Krystallisiren hinreichend abgesondert werden können, gewiſs gröſstentheils überflüssig sind.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1792. I. S. 390., und dessen Anleitung zur Bereitung einer ganz reinen Schwererde und eines reinen salzgesäuerten Baryts u. s. f. in dessen chemisch. Abhandl. IV. 1. H. S. 213 — 276.

1793 rieth Hahnemann die Reinigung des salzsauren Baryts von metallischen Stoffen, wenn deren Daseyn sich durch einen von Schwefelwasserstoffgaswasser bewirkten farbigen Niederschlag zeige, durch zehnminutiges Sieden mit 12 Theilen Alkohol und ¼ stündiges

Kochen des hierauf in Waſſer aufgelöſten Salzes mit dem 4ten Theile reinen gebrannten Baryts zu reinigen u. ſ. f.

M. ſ. deſſen Apothekerlexicon, 1. Th. 1. Abth. S. 91.

1796 machte Kirchhof in Petersburg die intereſſante Entdeckung bekannt, daſs ſich der Schwerſpath durch bloſses wiederholtes Sieden mit kohlenſtoffſaurem Kali zerlegen und das Baryt kohlenſtoffſauer abſcheiden laſſe. Welche Zerlegungsart durch mehrere andere Chemiker, als durch Lowitz 1796 und 1798, durch Klaproth 1796, und Dörfurth 1803, als ſehr praktiſch und brauchbar befunden wurde.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 3. B. 2. St. 1796. S. 354 u. folg.; ſ. Göttling's Almanach 1798. S. 115.; ſ. v. Crell's chemiſche Annalen 1796. 1. B. S. 387. und Dörfurth's neues deutſches Apothekerbuch, II. Th. 1. Abth. 1803. S. 598.

Van Mons ſchlug 1797 zur Bereitung des ſalzſauren Baryts den Schwerſpath durchs Schmelzen mit Potaſchenkali und dem vierten Theil Kohle zu zerlegen, dann den mit genugſamem Waſſer ausgewaſchenen Rückſtand in Salzſäure aufzulöſen, zu neutraliſiren und die Auflöſung wie bekannt zu kryſtalliſiren, vor. Durch den Kohlenzuſatz glaubte er, das zur Zerlegung angewendete Kali beym Schmelzen vollkommen kohlenſtoffſauer zu machen, indem er annahm, daſs nur das vollkommen kohlenſtoffſaure Kali den Schwerſpath zerlege. Auſserdem ſchlug er noch einige praktiſche Handgriffe vor.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, V. 2. H. 1798. S. 136 u. 149.

Göttling verfuhr bey der Gewinnung des ſalzſauren Baryts folgender Maaſsen: Er kochte den gepülverten Schwerſpath zur Entfernung aller metalliſchen Theile mit Salzſäure, oder, wenn es nöthig war, mit

einem Gemische aus Salzsäure und Salpetersäure, schmelzte hierauf den abgewaschenen Schwerspath mit 2 Theilen Potaschenkali, pülverte die geschmolzene Masse in einem Glas- oder Serpentinmörser, mengte das Pulver mit Wasser zu einem Breye an, und erhielt das Gemenge in diesem Zustande, in der Absicht, dadurch die Zerlegung des Schwerspaths durch das Kali zu vollenden. Hierauf laugte er die Masse mit Wasser gehörig aus, löste den Rückstand in Salzsäure auf, welches dadurch beynahe vollkommen erfolgen sollte, und sonderte durchs Verdunsten das salzsaure Baryt ab, zu dessen völliger Reinigung, wenn sie noch nicht vollendet seyn sollte, er nach Westrumb ein nochmahliges glühendes Schmelzen, Auflösen und Krystallisiren desselben, doch wegen bedeutenden Verlusts nicht gern anwendete.

M. s. hierüber dessen Almanach f. 1798. S. 105 u. f.

Bucholz machte 1799 einen Versuch, das richtige Verhältniss der Bestandtheile des salzsauren Baryts zu bestimmen, von welchem die Resultate Rose 1806 berichtigte.

M. s. hierüber Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 1. Heft. S. 56., und Rose über das Bestandtheilverhältniss der salzsauren Salze, in Gehlen's neuem allgemeinen Journal der Chemie, 6. B. S. 22 u. f.

1801 bemerkte Fischer, dass zur Ausscheidung der fremden Stoffe aus dem salzsauren Baryt wohl zweckmässiger kohlenstoffsaures als Aetzbaryt angewendet würde, weil letzteres wegen seiner Leichtauflöslichkeit das salzsaure Baryt leicht verunreinigen könnte oder doch schwierig davon zu trennen seyn würde. Zur Gewinnung eines reinen kohlenstoffsauren Baryts zur Bereitung des salzsauren Baryts schlägt er vor, das auf mehr angeführte Art durch Zerlegung des Schwerspaths mit kohlenstoffsaurem Kali erhaltene unreine kohlenstoffsaure Baryt in Salpetersäure aufzulösen, durchs Kry-

ſtalliſiren das ſchweraufl̈osliche und daher leicht von den fremden in der Salpeterſäure aufgelöſten Stoffen zu trennende ſalpeterſaure Baryt auszuſcheiden, und aus dieſem durch kohlenſtoffſaures Ammonium das reine kohlenſtoffſaure Baryt zu fällen, das alsdann zum ſalzſauren Baryt in reiner Salzſäure aufgelöſt und die Auflöſung zum Kryſtalliſiren befördert, reines ſalzſaures Baryt liefern würde.

M. ſ. hierüber deſſen Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis S. 209.

Ohngeachtet mehrere die Bergmann'ſche Zerlegungsmethode des Schwerſpaths durch Kohle nicht praktiſch finden konnten, weil die Zerlegung immer nur unvollſtändig folge und ein ſehr heftiges Feuer dazu gehöre, welches nicht in eines jeden Gewalt iſt; ſo ſchlug ſie doch Trommsdorff 1801 wieder als die einfachſte und kürzeſte vor, und wendete dazu einen mit Salzſäure von Eiſenoxyd gereinigten Schwerſpath an, von welchem er 2 Pfund mit 3 Unzen Kohlenpulver in einem gut ziehenden Schmelzofen 2 Stunden weiſsglühte, den Rückſtand, der in der Mitte des Tiegels auch noch unverändert gefunden wurde, nachdem er ihn mit deſtillirtem Waſſer zu einem Brey abgerieben hatte, mit reiner Salzſäure auszog, und aus der filtrirten Auflöſung durchs Verdunſten das ſalzſaure Baryt in ſchönen weiſsen Kryſtallen abſonderte.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9. B. 1. St. S. 97 u. f.

Aufmerkſam gemacht durch die beynahe um dieſelbe Zeit gemachte und in einem Briefe an den Profeſſor Brugmann mitgetheilte Erfahrung des Profeſſors Drieſſen in Gröningen, daſs durch das Schmelzen des ſalzſauren Kalks mit Schwerſpath eine Austauſchung der Beſtandtheile beider Salze Statt finde und dadurch ſalzſaures Baryt gebildet werden könne, ſtellte der Profeſ-

for Trommsdorff 1803 mehrere Versuche über diesen Gegenstand an, und bestätigte nicht nur die Wahrheit jener Angabe, sondern klärte auch das Verfahren dabey mehr auf. Bucholz beschäftigte sich 1804 gleichfalls mit diesem Gegenstande und mittelte durch viele Versuche die beste Verfahrungsart aus, auf diesem Wege das salzsaure Baryt sehr vortheilhaft zu bereiten. Es findet sich unten §. 334 β. angeführt.

M. s. hierüberdas holländische Magazin der Naturkunde, 1. B. 2. St. S. 176.; f. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 10. B. 2. St. S. 3—20., und Bucholz Almanach für Scheidekünstler und Apotheker, 1804. S. 150 bis 164.

Um letzt angeführte Zeit wendete Bucholz seine von ihm 1803 gemachte Entdeckung, den Schwerspath durch Kohle vermittelst eines Zusatzes von Kochsalz leicht zu zerlegen, zur Bereitung eines salzsauren und salpetersauren Baryts mit grofsem Vortheil an.

M. s. hierüber Bucholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker für 1804. S. 106—129., und Gehlen's allgemeines Journal der Chemie, 1. B. 1803. S. 310 bis 319.

Bey einem spätern von Westrumb 1805 angegebenen verbesserten Verfahren, das reinste salzsaure Baryt zu bereiten, schreibt er ebenfalls wie Hahnemann das Auskochen des salzsauren Baryts mit Alkohol und gebranntem Baryt zur Beförderung dieses Zwecks vor. Nach jener Vorschrift wird, nachdem der Schwerspath auf die schon angegebene Art durchs Schmelzen mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen Potaschenkali zerlegt, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen, das abgeschiedene kohlenstoffsaure Baryt mit Salzsäure gesättigt und das dadurch erhaltene Salz in glühenden Flufs gebracht worden ist, letzteres fein gepülvert, mit der 12fachen Menge Alkohol zwey Mahl ausgekocht und der Weingeist noch heifs filtrirt. Das so mit Alkohol behandelte und im Wasser wieder aufgelöste salzsaure Baryt wird mit reinem kohlenstoffsauren Natron zerlegt und der erhaltene

mit Waffer wohlausgewafchene Niederfchlag von kohlenftofffaurem Baryt in reiner Salzfäure aufgelöft, die filtrirte Auflöfung mit dem vierten Theile mäfsig gebrannten Baryts einige Zeit im Sieden erhalten, dann die Auflöfung nochmahls filtrirt und zum Kryftallifiren befördert.

M. f. hierüber Weftrumb's Handbuch der Apothekerkunft, 3te und 4te Abtheilung S. 153. §. 562. u. S. 369. §. 738.

§. 334.

Befte Bereitungsarten des falzfauren Baryts.

Unter den in der gefchichtlichen Ueberficht mitgetheilten Bereitungsarten des falzfauren Baryts (*Barytum muriaticum*) zeichnen fich die Drieffen'fche und Bucholz'fche fowohl durch ihre leichte Ausführbarkeit, als auch durch ihre Vortheilhaftigkeit aus. Man kann die unter Anwendung des nach der Bucholz'fchen Art bereiteten Schwefelbaryts in dem Falle anwenden, wenn man kein gereinigtes falzfaures Kalk vorräthig hat, und die andere, wenn letzteres vorräthig ift; fie find daher beide hier angeführt.

a.

Bereitungsart des falzfauren Baryts mit Anwendung des nach Bucholz Methode bereiteten Schwefelbaryts.

Nachdem man fich auf die §. 300 angeführte Art ein Schwefelbaryt verfertigt hat, fo pülvere man ein folches, gebe es in ein irdenes oder gläfernes Gefchirr, in welchem 6 Mahl fo viel deftillirtes Waffer als es beträgt, fiedet, tröpfle hierauf behutfam anfangs fchneller, zuletzt immer langfamer, fo lange reine Salzfäure unter beftändigem Umrühren mit einer Glasröhre oder Porcellanfpatel hinzu, als fich noch Entwickelung von hydrothionfaurem Gafe durchs Aufbraufen zeigt. Ift diefer Zeitpunkt eingetreten und, durch einige Zeit gedauertes Sieden, die in der Flüffigkeit aufgelöfte Hydro-

thionſäure verjagt worden, ſo ſondere man die Auflöſung durchs Filtriren und Auswaſchen mit deſtillirtem Waſſer von dem unaufgelöſten, welches in den meiſten Fällen ſehr wenig betragen wird, ab. Die dadurch erhaltene Flüſſigkeit verdunſte man nun in einem gläſernen, porcellanenen oder irdenen, im Nothfalle auch zinnernen Gefäſse bis zur Erſcheinung eines Salzhäutchens, ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort wohl bedeckt ruhig bey Seite, und hat ſich während des Verdunſtens noch irgend etwas Fremdartiges, nicht Salziges ausgeſchieden, ſo filtrire man die Auflöſung vorher nochmahls durch Flieſspapier. Iſt man bey der Zerlegung des Schwefelbaryts durch Salzſäure behutſam zu Werke gegangen, und hat man nicht mehr, als zur Zerlegung deſſelben nöthig iſt, Salzſäure hinzugefügt; ſo wird man völlig weiſse Kryſtalle des ſalzſauren Baryts erhalten, wenn auch das zur Bildung des Schwefelbaryts angewendete ſchwefelſaure Baryt noch nicht ganz rein von Eiſenoxyd und andern Metalloxyden war; denn durch die dabey entwickelt werdende Hydrothionſäure werden die metalliſchen Theile zu hydrothionſauren Metallen gefällt, die das ſalzſaure Baryt zu verunreinigen im Stande waren; jedoch bey überſchüſſig zugeſetzter Salzſäure werden die hydrothionſauren Metalle wieder zum Theil zerlegt, und beſonders das Eiſenoxyd wieder auflöslich gemacht. Hat man durch wiederholtes Verdunſten und Kryſtalliſiren alles ſalzſaure Baryt aus der Auflöſung geſchieden, ſo daſs endlich das in der Miſchung befindliche K o c h ſ a l z oder das ſ a l z ſ a u r e Strontion ſich auszuſcheiden anfängt, und ſind ſie ſämmtlich weiſs und metallfrey; ſo hat man bloſs nöthig, um ſie von anhängendem Kochſalze zu befreyen, ſie nochmahls in zwey Mahl ſo viel ſiedendem deſtillirten Waſſer als ſie wiegen, aufzulöſen, die Auflöſung zu filtriren, durch langſames und ruhiges Abkühlen das ſalzſaure Baryt in reinen und ſchönen Kryſtallen abzuſcheiden, und zur völligen Ausſcheidung des noch in der rückſtändigen

Flüſſigkeit enthaltenen mit Verdunſten und Abkühlen ſo lange zu verfahren, als noch reine Kryſtalle ausgeſchieden werden. Sollte durch dieſes Verfahren das ſalzſaure Baryt noch nicht völlig rein von fremden metalliſchen Stoffen ſeyn, welches auf die §. 337. angeführte Weiſe zu entdecken iſt, ſo gebe man die ſämmtliche Salzmaſſe in einen ſauberen wohl bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel, bringe ſie durch behutſam ſteigendes Glühfeuer zum Schmelzen und erhalte ſie darin ½ bis 1 Stunde, oder ſo lange, bis ſich nichts Dampfförmiges mehr ausſcheidet; hierauf gieſse man die erhaltene Salzmaſſe in einen ſauberen eiſernen Mörſer aus, pülvere ſie und löſe ſie nochmahls in 2 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer als ſie beträgt; zeigt ſich jetzt etwas der filtrirten Auflöſung völlig metallfrey, ſo filtrire man ſie und ſcheide auf die ſchon angeführte Art alles Salz heraus; gegentheils ſetze man der Auflöſung den 32ſten Theil der darin enthaltenen Salzmaſſe reines kohlenſtoffſaures Baryt, das man durchs Zerlegen des ſalzſauren oder ſalpeterſauren Baryts durch kohlenſtoffſaures Natron und Auswaſchen und Trocknen des entſtandenen Niederſchlags erhält, und ſo viel Waſſer als ſie beträgt, hinzu, laſſe das Ganze in dem vorigen Geſchirre ½ bis 1 Stunde zuſammen ſieden, bis die Auflöſung ſich bey einer Prüfung völlig metallfrey zeigt, worauf das reine Salz auf oft gemeldete Weiſe durchs Verdunſten und Abkühlen der filtrirten Auflöſung ausgeſchieden wird.

Zu bemerken iſt es noch, daſs zur Gewinnung eines ohne Schmelzen und Sieden mit kohlenſtoffſaurem Baryt metallfreyen ſalzſauren Baryts, es eben ſo nöthig iſt, alles Schwefelbaryt durch Salzſäure zu zerlegen, als es nöthig iſt, nicht zu viel von dieſer hinzuzufügen; da ſonſt derſelbe ebenfalls metalliſche Theile aufgelöſt enthält, die das auszuſcheidende ſalzſaure Baryt verunreinigen könnten.

β.

Bereitung des ſalzſauren Baryts durch Anwendung des ſalzſauren Kalks.

Man vermenge 2 Theile (2 Pfund) reinen feingepülverten Schwerſpath (ſchwefelſaures Baryt) mit 1 Theil (1 Pfund) ſtaubig trocknen gereinigten ſalzſauren Kalk ſchnell zur Verhütung des Feuchtwerdens, ſetze das Gemenge in einem geräumigen heſſiſchen Schmelztiegel wohl bedeckt einer nach und nach bis zum Rothglühen ſteigenden Hitze in einem gut ziehenden Windofen aus, und erhalte die geſchmolzene Maſſe unter öfterem Umrühren ½ St. in dieſer Temperatur. Jetzt gieſse man die geſchmolzene Maſſe in einen eiſernen Mörſer aus und verwandle ſie in ein mäſsig feines Pulver, das man in ein irdenes, gläſernes oder zinnernes Gefäſs, in welchem 6 Theile (6 Pfund) deſtillirtes Waſſer ſieden, ſchüttet. Im Augenblick des Hineintragens des Salzpulvers entferne man das Gefäſs vom Feuer, und laſſe ſich nach einem etliche Mahl bewirkten ſchnellen Umrühren mit einem ſauberen Glasſtabe oder Röhre das Unaufgelöſte vom Aufgelöſten durch ruhiges Hinſtellen abſondern. So bald dieſes erfolgt iſt, ſo gieſse man die überſtehende Flüſſigkeit durch ein dichtes leinenes Tuch, ſchütte nach dieſer den Satz gleichfalls auf daſſelbe, und ſuche durch Beyhülfe gelinden Preſſens alle Salzlauge davon zu entfernen. Der Rückſtand kann nun nochmahls einige Minuten mit 2 Pfund deſtillirtem Waſſer geſchüttelt und die Flüſſigkeit, wie vorhin angeführt worden, von dem Salze getrennt werden. Sämmtliche nochmahls filtrirten Flüſſigkeiten werden nun durchs Abrauchen bis zu einer Salzhaut in einem ſchicklichen irdenen oder zinnernen Gefäſse und ruhiges 24 bis 48ſtündiges Hinſtellen an einen kühlen Ort zum Kryſtalliſiren befördert, und mit der von den Kryſtallen abgegoſſenen Flüſſigkeit ſo oft und ſo lange verfahren, als ſich noch ſalzſaures Baryt abſondert. Sämmtliche erhaltene Kryſtalle werden nun

durchs Abtrocknen auf Fliefspapier möglichft von anhängendem falzfauren Kalk und Strontion befreyet, in 2 bis 3 Theilen fiedendem Waffer wieder aufgelöft, die Auflöfung filtrirt, und, wie oft gemeldet, durch wiederholtes Verdunften, ruhiges Erkalten das falzfaure Baryt von jeder Spur von falzfaurem Kalke und falzfaurem Strontion befreyet, in reinen weifsen Kryftallen dargeftellt. Es wird gegen $1\frac{1}{8}$ des angewendeten falzfauren Kalks (18 Unzen) betragen. Das in der Flüffigkeit, aus welcher das falzfaure Baryt gefchieden worden ift, rückftändige falzfaure Kalk kann immer zu einer neuen gleichen Benutzung behandelt werden. Der von der Ausziehung mit heifsem Waffer gebliebene Rückftand enthält noch gegen die Hälfte des angewendeten Schwerfpaths, und kann daher noch ein oder 2 und mehrere Mahle mit halb fo viel und zuletzt immer weniger falzfaurem Kalk und Waffer als anfangs behandelt werden, wenn es darum zu thun ift, ihn zu benutzen, oder völlig zu zerlegen, welches aber bey der Wohlfeilheit des Schwerfpaths nicht geradezu nöthig wird. Bey einem noch zweymahligen gleichen Behandeln des Rückftandes mit der Hälfte und dem vierten Theil falzfauren Kalks, und der erhaltenen Kryftalle, wird man in allem, bey 2 Pfund angewendeten Schwerfpath, 24 bis 27 Unzen reines falzfaures Baryt erhalten. Sollten die erhaltenen Kryftalle des falzfauren Baryts metallhaltig feyn, welches jedoch der Fall felten oder nie feyn wird; fo müffen fie, wie oben angeführt worden, ebenfalls durch glühendes Schmelzen, Kochen mit kohlenftofffaurem Baryt und neues Kryftallifiren behandelt werden u. f. f.

§. 335.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des salzsauren Baryts nach den beschriebenen Methoden.

α.

Der Vorgang bey der Entstehung des Schwefelbaryts, und bey der Zerlegung desselben durch eine Säure, ist bereits §. 301. erklärt; wird zur Zerlegung des Schwefelbaryts Salzsäure genommen, so ist der Erfolg im Ganzen derselbe, nur dass hier salzsaures Baryt entsteht, da dort sich das Baryt mit der Salpetersäure zum salpetersauren Baryt vereinigt. Wie es zugehe, dass das salzsaure Baryt bey einem behutsamen Hinzufügen der Salzsäure durch die sich entwickelnde Hydrothionsäure (Schwefelwasserstoffgas) von allen metallischen Stoffen gereinigt werde, ist schon §. 334 *α.* bemerkt worden; eben so, warum aus gleichem Grunde sowohl alles Schwefelbaryt zerlegt seyn müsse, als auch keine überschüssige Säure in die Mischung kommen dürfe. Die durch glühendes Schmelzen bewirkte Reinigung des noch metallischen salzsauren Baryts von metallischen Stoffen beruht darauf, dass das salzsaure Baryt im hohen Glühfeuersgrade unveränderlich ist, die gebildeten salzsauren Metallsalze und andere Salze, als salzsaures Eisen, Mangan, Kupfer, salzsaure Thonerde, Bittererde und mehrere andere aber theils verflüchtigt, theils zerstört und in Wasser unauflöslich gemacht werden, und daher durchs Auflösen des geglühten Salzes und durchs Filter getrennt werden können. Beym Sieden des salzsauren Baryts, welches noch einen Hinterhalt von fremden Stoffen besitzt, mit kohlenstoffsaurem Baryt, erfolgt die Abscheidung derselben theils durch die nähere Verwandtschaft des Baryts zu der mit jenen Stoffen verbundenen Salzsäure, theils durch die Verwandtschaft dieser mit der Kohlenstoffsäure des von der Salzsäure aufgenommenen Baryts und von der Unauflöslichkeit der ausgeschiedenen Stoffe. Die Trennung des salzsauren

Baryts von dem in der Flüſsigkeit befindlichen ſalzſauren Natron (Kochſalz) und ſalzſauren Strontion beruht, wie die oben angeführte des ſalpeterſauren Baryts, auf der geringern Auflöslichkeit des ſalzſauren Baryts als die der beiden andern Salze.

β.

Der Vorgang bey der Bildung und Ausſcheidung des ſalzſauren Baryts beym Schmelzen des ſchwefelſauren Baryts mit ſalzſaurem Kalke und bey der weitern Behandlung der geſchmolzenen Maſſe iſt folgender: Wenn das ſchwefelſaure Baryt und das ſalzſaure Kalk in dem oben angeführten Verhältniſſe mit einander geſchmolzen werden, ſo entſteht eine homogene durchſichtige Maſſe, und durch gegenſeitige Austauſchung der Beſtandtheile entſteht ſchwefelſaures Kalk und ſalzſaures Baryt; wird dieſe Maſſe im gepülverten Zuſtande möglichſt ſchnell mit heiſsem Waſſer ausgezogen, ſo wird ein groſser Theil des gebildeten ſalzſauren Baryts davon getrennt, und um ſo mehr, je ſchneller die Ausziehung geſchehen kann; je länger aber die Auflöſung des ſalzſauren Baryts mit dem abgeſchiedenen ſchwefelſauren Kalk in Berührung bleibt, deſto mehr wird wieder ſalzſaures Baryt durch die Verwandtſchaft der Schwefelſäure im ſchwefelſauren Kalke auf dem naſſen Wege zu dem Baryt des ſalzſauren Baryts in ſchwefelſaures Baryt verwandelt, welches eine Verbindung der Salzſäure des ſalzſauren Baryts und des Kalks des ſchwefelſauren Kalks zur Folge hat. Einer ſolchen Wiederherſtellung des ſalzſauren Kalks und ſchwefelſauren Baryts und Zerlegung des ſalzſauren Baryts iſt bey der gröſsten Schnelligkeit und Behutſamkeit, mit welcher man arbeitet, nie ganz zu entgehen, weil man nicht alle Berührungspunkte zwiſchen mehr angeführten Stoffen beym Auflöſen ganz vermeiden kann. Die Abſonderung des ſalzſauren Baryts vom ſalzſauren Kalk und ſalzſauren Strontion aus der Flüſsigkeit beruhet ebenfalls auf der gerin-

gen Auflöslichkeit des ſalzſauren Baryts und der groſsen Auflöslichkeit des ſalzſauren Kalks und ſalzſauren Strontions. Die Urſache, daſs man auf dem angeführten Wege faſt immer ohne weitere Bearbeitung ein von fremden Beymiſchungen reines Salz erhalten kann, beruhet theils darauf, daſs keine freye Säure ins Spiel kommt, wodurch die fremdartigen Stoffe, die der Schwerſpath etwa enthalten könnte, auflöslich gemacht würden, theils darauf, daſs die etwa beym ſalzſauren Kalke ſchon befindlichen durch die Glühhitze verflüchtigt oder im Waſſer unauflöslich gemacht werden.

§. 336.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalzſauren Baryts.

Das ſalzſaure Baryt ſchieſst durch ruhiges Verdunſten und Abkühlen einer mäſsig geſättigten heiſsen Auflöſung in ſchönen, durchſichtigen und ungefärbten, geſchobenen vierſeitigen Tafeln oft mit abgeſtumpften Ecken und beym ſchnellen Erkalten in ſchuppigen Kryſtallen an, die einen bittern ſcharfen Geſchmack beſitzen, luftbeſtändig, in 3 Theilen kaltem und weniger als 2 Theilen ſiedendem Waſſer auflöslich und in Alkohol unauflöslich ſind. Im Glühfeuer ſchmelzen ſie, ohne die Säure fahren zu laſſen, unter Verflüchtigung des Kryſtallwaſſers, und nach Davy geht das ſalzſaure Baryt hierbey in Chlorinbaryum (Baryumchlorid) über, ganz auf die Art, wie oben beym ſalzſauren Kali beſchrieben worden iſt; und nach Bucholz und Roſe enthalten ſie $63\frac{63}{80}$ Baryt, $20\frac{17}{18}$ Salzſäure und 16 Kryſtallwaſſer in 100 Theilen. Durch Schwefelſäure und jedes ſchwefelſäurehaltige Salz wird es im aufgelöſten Zuſtande zerlegt, indem es unauflösliches ſchwefelſaures Baryt fahren läſst, wegen welcher Eigenſchaft es auch als ein gutes Reagens auf Schwefelſäure anzuwenden iſt.

§. 337.

Prüfung des salzsauren Baryts auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des salzsauren Baryts sind ungefähr folgende: 1) die durch salzsaures Eisen; 2) die durch salzsaures Mangan; 3) die durch salzsaures Kupfer; 4) die durch salzsaures Strontion; 5) die durch salzsaures Natron; 6) die durch salzsaure Alaunerde und salzsaure Bittererde, wenn das salzsaure Baryt nicht auf die beschriebene Art durchs Glühen, Kochen mit kohlenstoffsaurem Baryt und behutsames und wiederholtes Krystallisiren gereinigt dargestellt worden ist; Beymischungen, die theils von den Stoffen, welche dem Schwerspathe bisweilen beygemengt sind, durch ihre Verbindung mit der Salzsäure entstehen, theils bey der Arbeit selbst aus den Gefäſsen u. dgl. herrühren können.

Die Verunreinigung durch salzsaures Eisenoxyd giebt, wenn sie bedeutend ist, schon die gelbe Farbe der Krystalle zu erkennen; bestimmter aber wird sie sich entdecken lassen, wenn Galläpfeltinctur in einer Auflösung davon einen schwarzen oder nur violetten Niederschlag bildet.

Die Verunreinigung durch salzsaures Mangan giebt, wenn sie bedeutend ist, der Niederschlag zu erkennen, welcher durch Aetzammonium in einer Auflösung eines solchen Salzes entsteht, und der anfangs weiſs und beym Luftzutritt flohbraun erscheint.

Die Verunreinigung durch salzsaures Kupfer beweist, wenn sie bedeutend wäre, schon die mehr oder weniger grüne Farbe der Krystalle, noch mehr aber der Kupferniederschlag, den ein Eisenstab in einer Auflösung davon bewirkt.

Die Verunreinigung durch salzsaures Strontion lassen theils beygemengte kleine spieſsige Krystalle erkennen, theils entdeckt sie die rothe Flamme, mit welcher

ein mit solchem salzsauren Baryt gekochter Alkohol brennt.

Die Verunreinigung durch salzsaures Natron ersieht man aus der eigenen vierseitigen Trichterform der beygemengten Kochsalzkrystalle; auch läſst sich durchs Kochen eines solchen Baryts mit Alkohol, und aus der Beschaffenheit des nach dem Verdunsten desselben bleibenden Rückstandes, einiger Maaſsen auf die Beymischung von salzsaurem Natron schlieſsen, durchs Verprasseln in der Glühhitze aber keinesweges entdecken, da auch das salzsaure Baryt verprasselt.

Die Verunreinigung des salzsauren Baryts durch salzsaure Alaunerde, Bittererde oder Kalk zeigt die feuchte schmierige Beschaffenheit, noch mehr aber der salzige Rückstand, welchen man erhält, wenn man Alkohol mit etwas eines solchen salzsauren Baryts kalt schüttelt und in einer Glas- oder Porcellanschale allmählig verdunstet; schmeckt der Rückstand schrumpfend, so ist er salzsaure Alaunerde; schmeckt er bittersalzig, etwas scharf, salzsaure Bittererde; und liefert er mit Schwefelsäure erhitzt Gyps, so ist er salzsaures Kalk. Die Beymischung von metallischen Stoffen überhaupt entdeckt man beym Vermischen der Auflösung des salzsauren Baryts mit hydrothionsäure- oder schwefelwasserstoffgashaltigem Wasser durch einen dunkelbraun, schwarz, oder auch wohl, wenn Arsenik gegenwärtig ist, gelb gefärbten Niederschlag; da hingegen das salzsaure Baryt damit bloſs einen weiſslichen oder gar keinen Niederschlag bildet, wenn es rein von metallischen Stoffen ist. Eine Beymischung von erdigen Stoffen beym salzsauren Baryt überhaupt läſst sich dadurch erkennen, wenn durch Aetzammonium in der Auflösung desselben im destillirten Wasser ein mehr oder weniger bemerkbarer Niederschlag oder Trübung erfolgt; denn Aetzammonium sondert aus reinem salzsauren Baryt nichts aus. Sollte ein salzsaures Baryt, das mit Aetzammonium-

flüſſigkeit eine blaue Flüſſigkeit bildet, auf die vorhin angeführte Art keinen Kupferniederſchlag liefern, ſo kann man auf die Gegenwart von Nickel ſchlieſsen, welches aber der Fall höchſt ſelten ſeyn dürfte.

e) Vom ſalzſauren Ammonium.

Hydrochlorinſaures Ammonium.

(Salmiak. Kochſalzſaures flüchtiges Laugenſalz. *Ammonium muriaticum. Sal ammoniacum. Alkali volatile ſalitum.*)

§. 338.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der Salmiak gehört zu denjenigen wenigen Salzen, die ſchon in den frühern Zeiten bekannt waren und gebraucht wurden; wahrſcheinlich wurde er jedoch ſonſt bloſs in Aegypten bereitet. Schon Dinon beym Athenäus, der 220 nach Chriſti Geburt lebte, führt an, daſs Salmiak aus Aegypten nach Perſien geſendet worden ſey.

M. ſ. hierüber *Deipnoſoph.* Lib. II. c. 29., und Wiegleb's Ueberſetzung von Bergmann's *Primordiis chemiae.* Upſal. 1792, an mehrern Stellen.

Erſt in neuern Zeiten wurde durch die Bemühungen mehrerer Reiſenden: durch Lemere 1719, Pocock 1736, Haſſelquiſt 1750 und Carſſten Niebuhr 1762, die Verfahrungsart bey der Bereitungsart des Salmiaks in Aegypten ausgemittelt und auſser allen Zweifel geſetzt, daſs er durch Sublimation des Ruſses von Kameelmiſte in gläſernen Ballons gewonnen werde.

M. ſ. h. d. chem. Abhandl. d. franz. Akademie B. V. 499—513, und Crell's neues chem. Archiv B. II. 60. 79.; Po-

cock's Beſchreibung des Morgenlandes, 1 Th. Erlangen 1754. S. 400.; ſ. die Schriften der königl. ſchwediſchen Akademie d. Wiſſenſch. B. XIII. S. 251—274.; ſ. Carſten Niebuhr's Beſchreibung der Reiſe nach Arabien. Copenhagen 1774. S. 155 u. ſ. w.

Die Beſtandtheile des Salmiaks kannte Boyle ſchon im letzten Drittheile des 17ten Jahrhunderts und lehrte es aus Harngeiſt und Salzſäure zuſammenſetzen.

M. ſ. h. d. *Chemiſt. Sceptic.* S. 549. 550.

1759 errichteten die Gebrüder Gravenhorſt in Braunſchweig die erſte Salmiakfabrik in Deutſchland, der bald mehrere in und auſserhalb Deutſchland nachfolgten.

M. ſ. h. die neueſten Entdeck. in d. Chemie, Th. IV. S. 79., u. die Nachrichten an d. Publicum, die Gravenhorſt'ſchen Fabrikprodukte betreffend. Braunſchweig 1769. 8.

Der Salmiak wird in neuern Zeiten auf verſchiedenen Fabriken auf ſehr mannigfaltige Weiſe gewonnen: entweder wird durch das aus gefaultem Urin oder aus Knochen durch Deſtillation gewonnene kohlenſtoffſaure Ammonium, Alaun, Eiſenvitriol oder Kupfervitriol zerlegt und dadurch ſchwefelſaures Ammonium gebildet (auf welche Weiſe mit Anwendung des Kupfervitriols zugleich Braunſchweiger Grün in der Gravenhorſt'ſchen Salmiakfabrik gewonnen wird). Das auf dieſe verſchiedenen Arten gewonnene ſchwefelſaure Ammonium wird nun mit Kochſalz im aufgelöſten Zuſtande in Berührung geſetzt, dadurch durch Austauſchung der Beſtandtheile Glauberſalz und Salmiak gebildet, und beide Salze entweder durch Kryſtalliſation oder Sublimation von einander geſchieden; oder es wird mit dem auf die vorbeſchriebenen Arten gewonnenen kohlenſtoffſauren Ammonium die entweder ſalzſaures Kalk oder ſalzſaure Bittererde enthaltende Kochſalzmutterlauge zerlegt, dadurch die mit der Salzſäure verbundenen Stoffe getrennt, und die Salzſäure mit dem Am-

monium zum Salmiak verbunden, der nun ſowohl durch wiederholtes Kryſtalliſiren als Sublimiren von den fremden Stoffen gereinigt wird.

Der auf Fabriken gewonnene, im Handel vorkommende Salmiak iſt ſeiner Form und Beſchaffenheit nach ſehr verſchieden: bald kommt er in mehr oder weniger von fremden Salzen reinen Kryſtallen, oder in zuckerhutförmigen Maſſen, wie der Braunſchweiger, bald in feſten ſublimirten, 1 bis 2 Zoll dicken convex-concaven Broden oder Kuchen vor, die bald durch Ruſs ſchwarz und ſchmutzig, beſonders von auſsen, wie der ägyptiſche, bald weiſs und faſt durchſichtig, wie der engliſche, ſalzgitterſche, ſchönebeckſche und von mehrern andern Salmiakfabriken, ſind.

M. ſ. h. Göttling's Methode, Salmiak zu bereiten. Weimar 1782.; Demachy Laborant im Groſsen, Th. II. S. 355., und Delkeskamp chem. Unterſuchung der Kochſalzmutterlauge. Caſſel 1794.

§. 339.

Beſte Darſtellungsart des gereinigten ſalzſauren Ammoniums.

Es kommt zwar im Handel ſelbſt ein gereinigtes ſalzſaures Ammonium (*Ammonium muriaticum depuratum*, *Flores ſalis ammoniaci*, *Sal ammoniacum depuratum*) vor, das bisweilen ganz rein iſt; jedoch geht der Pharmaceut ſicherer, wenn er die Darſtellung deſſelben ſelbſt übernimmt und dabey am beſten auf folgende Art verfährt: In einem gläſernen oder wohlglaſurirten irdenen Gefäſse werden 2 Theile Waſſer zum Sieden gebracht, 1 Theil etwas in Stücken zerſchlagener reiner ſublimirter Salmiak hinzugefügt, die Auflöſung durchs Umrühren mit einem hölzernen Spatel befördert, ſie, wenn ſie vollendet iſt, zur Abſonderung der ſchmutzigen Theile noch heiſs durch ein ſauberes Filter gegoſſen und zum Kryſtalliſiren 24 Stunden an einen kühlen Ort geſtellt. Hierauf gieſse man die rückſtändige Flüſſigkeit von den Kryſtallen ab, trockne letz-

tere auf ſauberem Flieſspapier, verdunſte die Auflöſung bis zu dem Punkte, bey welchem etwas davon erkaltet Kryſtalle fahren läſst, ſtelle ſie aufs neue zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort und trockne die Kryſtalle wie vorhin. Mit der rückſtändigen Flüſſigkeit verfahre man, wie angezeigt worden, ſo oft, als ſich noch reine Kryſtalle des ſalzſauren Ammoniums ausſcheiden. Sämmtliche erhaltene Kryſtalle hebe man in ſaubern Gläſern gegen Schmutz, Rauch und Staub wohl verwahrt auf. Bey der Reinigung des Salmiaks auf die angezeigte Art kann man ſich auch, wenn ſie im Groſsen geſchehen muſs, eines Keſſels von feinem Zinn bedienen, wenn man dabey ſo ſchnell als möglich verfährt und die Auflöſung nicht darin erkalten läſst. Beſſer iſt aber immer der Gebrauch von irdenen odar gläſernen Gefäſsen bey dieſer Arbeit; denn bey einem langen Berühren der Salmiakauflöſung im zinnernen Gefäſse wird etwas Zinn aufgelöſt.

§. 340.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalzſauren Ammoniums.

Das ſalzſaure Ammonium zeichnet ſich durch einen eigenen ſcharfen und ſtechenden, gewiſſer Maaſsen urinöſen Geſchmack aus. Es kryſtalliſirt in ungefärbten doppelt gefiederten Kryſtallen, die eine Anhäufung von Tetraëdern ſind, oder in vierſeitigen Säulen mit vierſeitigen Endſpitzen. Es iſt luftbeſtändig, in noch nicht 3 Theilen (2,72) kaltem und, etwa ſo viel als es wiegt, heiſsem Waſſer auflöslich. Es läſst ſich verflüchtigen, ohne zerlegt zu werden, und ſublimirt bey ſchwachem Feuer zu lockern Kryſtallen (S a l m i a k b l u m e n, *Flores ſalis ammoniaci*) und bey ſtärkerem Feuer zu dichten Kuchen oder Broden, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen oder zerlegt zu werden. Es hat die Eigenſchaft, andere Metalle mit zu verflüchtigen, und enthält nach R o ſ e in 100 Theilen 56,66 Ammonium und Waſſer und 43,34 Salzſäure.

§. 341.

Prüfung des gereinigten salzsauren Ammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verfälschungen oder Verunreinigungen des gereinigten salzsauren Ammoniums, wenn es nicht, wie dies oft der Fall mit dem im Handel vorkommenden ist, durch Auflösung des sublimirten gewonnen worden ist, sind: 1) die durch salzsaures Natron; 2) die durch schwefelsaures Natron; 3) die durch schwefelsaures Ammonium.

Die erste Verunreinigung, die durch salzsaures Natron, erfährt man, wenn man etwas des einer solchen Verunreinigung verdächtigen salzsauren Ammoniums in einem Schmelztiegel glüht, und dabey ein rein salzig schmeckender Rückstand bleibt, der aufgelöst mit salpetersaurem Silber geronnener Milch ähnliche Flocken liefert.

Die zweyte Verunreinigung legt sich zu Tage, wenn bey gleicher Behandlung ein bittersalziger Rückstand bleibt, der in destillirtem Wasser aufgelöst, durch salzsaures Baryt einen weissen Niederschlag fallen läst.

Die dritte Verunreinigung, die durch schwefelsaures Ammonium, entdeckt man, wenn beym Glühen eines einer solchen Verfälschung verdächtigen Salmiaks kein Rückstand bleibt; aber doch eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser mit salzsaurem Baryt einen starken weissen Niederschlag oder Trübung giebt.

Zu bemerken ist es übrigens, dass bisweilen im Handel ein verfälschtes salzsaures Ammonium vorkommt, das nichts als eine eingedickte Masse von Kochsalz ist; ein Betrug, der leicht zu erkennen ist.

f) Vom eiſenoxydhaltigen ſalzſauren Ammonium.

Eiſenoxydhaltiges hydrochlorinſaures Ammonium.

(Eiſenſalmiak oder eiſenhaltiger Salmiak. Eiſenhaltige Salmiakblumen. *Ammonium muriaticum martiatum. Flores ſalis ammoniaci martialis.*)

§. 342.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das eiſenoxydhaltige ſalzſaure Ammonium wird von Baſilius Valentinus in der letzten Hälfte des 15ten Jahrhunderts zuerſt angeführt.

M. ſ. hierüber deſſen Schluſsreden ſeiner Schriften S. 55.

Späterhin wurde es in den Schriften mehrerer anderer alten Chemiker unter allerhand myſtiſchen Namen angeführt, als: philoſophiſche Säure, *aroph Paracelſi*, *aroma philoſophorum*, *flos auri* u. ſ. w., und zu ſeiner Bereitung wurde bald der ausgeſüſste Rückſtand von der Deſtillation des Eiſen- oder Kupfervitriols genommen, daher es oft von ſehr verſchiedener Beſchaffenheit und Wirkung war; bis man theils durch die gefährlichen Wirkungen des kupferhaltigen, theils durch die Farbe aufmerkſam wurde, das kupferhaltige und das eiſenoxydhaltige von einander zu unterſcheiden, und dieſes *Ens martis* und jenes *Ens veneris* zu nennen, unter welchem gemeinſchaftlichen Namen vorher beide genommen wurden.

M. ſ. h. Boerhave *Elementa chemiae*, II. 395.

Bis auf die neueſten Zeiten war die Bereitung des eiſenoxydhaltigen ſalzſauren Ammoniums zu umſtändlich und koſtſpielig, und die Vorſchriften dazu zu unbeſtimmt und ſo verſchieden, als die Autoren ſelbſt. Bald wurde

regulinisches Eisen, bald dessen Oxyde, als Blutstein, Eisenvitriolrückstand u. dergl. mit dem Salmiak, bald mit einem zu geringen, bald mit einem zu grossen Zusatz von Eisen oder Eisenoxyd zu sublimiren vorgeschrieben; so dass der Zusatz des Eisens und Eisenoxyds zur Bereitung dieses Salzes oft bis zu gleichen Theilen oder der Hälfte des Salmiaks stieg; wodurch der gröfste Theil dieses zerstört wurde, von welchem allen man sich durch die Vergleichung der ältern Dispensatorien leicht belehren und überzeugen kann. Indessen kannte doch schon Caspar Neumann im ersten Drittheile des 18ten Jahrhunderts den Vorgang bey der Bereitung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums für die damahligen Zeiten genau, und fand 1 Theil Blutstein oder Eisen hinreichend, um 12 Theile Salmiak beym Sublimiren in gesättigt orangefarbenes eisenoxydhaltiges Ammonium zu verwandeln.

M. s. hierüber dessen *Praelectiones chemiae*, 1740. S. 1550.

1770 zeigte Wiegleb das Fehlerhafte des bisherigen Verfahrens bey der Bereitung des Eisensalmiaks, das vorzüglich in dem zu grossen Zusatze vom eisenoxydhaltigen Stoffe beruhe, und wobey der gröfste Theil Salmiak zerstört werde, indem die Säure des Salmiaks an das Eisenoxyd trete und dadurch das Ammonium frey werde, und schrieb dazu auf 16 Theile Salmiak entweder 2 Theile Blutstein oder $\frac{1}{2}$ Theil aus dem Eisenvitriol durch Kali niedergeschlagenen Eisenoxyds oder 1 — $1\frac{1}{4}$ Eisenfeile, und in einem oder dem andern Falle das Gemenge mit 2 Theilen Salzsäure vor dem Sublimiren zusammen zu reiben vor, bey welcher Vorschrift er in Rücksicht der Wahl des Eisenoxyds aus dem Vitriol und des Zusatzes der Salzsäure Dossie folgte.

M. s. hierüber Wiegleb's Handbuch der Chemie, 2te Ausgabe 2ter Th. 1786. S. 563; s. dessen kleine phys. chem. Abhandl. S. 125.; s. Dossie geöffnetes Laboratorium S. 373.

übersetzt aus dem Englischen durch Königsdörfer 1760, und stark vermehrt und verbessert in d. 2ten Auflage 1785 durch Wiegleb.

Dieses Verfahren Wiegleb's wurde nachher mit wenigen Abänderungen fast allgemein angewendet; da man aber oft gefunden hatte, dass auch durch dieses Verfahren sehr oft ein sehr ungleich gefärbtes eisenoxydhaltiges Ammonium erhalten wurde, so regte sich der Wunsch bey manchem Chemiker und Pharmaceuten, ein besseres Verfahren auszumitteln, um dieses Mittel auf einem leichtern Wege darzustellen. Unter den verschiedenen Bemühungen, diesen Zweck zu erreichen, waren die von Schiller die glücklichsten, zu Folge welcher Schiller 1787 ein Verfahren beschrieb, dieses Salz auf dem nassen Wege zu bereiten, nach welchem 1 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit $\frac{1}{4}$ einer mit Eisen gesättigten Salzsäure zur Trockne eingedickt wurde.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1787. I. 240.

War nun auch dieses Verfahren Schiller's auf keine richtige Ansichten von der Natur des Eisensalmiaks gegründet und anfangs nicht von tadelfreyer Beschaffenheit, so hat es doch den Weg gebahnt zur bessern und leichtern Bereitung eines gleichförmigen eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums, so sehr es auch anfangs verkannt und so viel auch für und gegen die Brauchbarkeit desselben gesprochen wurde.

Dörfurth, der späterhin gleich andern Chemikern wohl einsah, dass zur Gewinnung eines gleichförmig beschaffenen Eisensalmiaks der Weg der Sublimation theils zu mühsam sey, theils selten ausreiche, fand ebenfalls den nassen Weg dazu vorzüglicher und schrieb dazu sublimirtes salzsaures Eisenoxyd vor, in welchem Zustande das Eisen in dem Eisensafran gedacht werden muss, da Schiller nur salzsaures Eisenoxydul dazu

angewendet hatte, wodurch sein Präparat etwas von dem des sublimirten Eisensalmiaks verschieden ausfallen mußte. Zu Folge des von Dörfurth 1803 bekannt gemachten verbesserten Schiller'schen Verfahrens werden 15 Theile feingepülvertes salzsaures Ammonium mit 1 Theile in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelösten sublimirten salzsauren Eisenoxyde innigst gemengt, und das Gemenge in einem Glasmörser auf dem Stubenofen wieder getrocknet: ein Verfahren, das, wenn dazu nicht das ebenfalls schwierig darzustellende sublimirte salzsaure Eisenoxyd, sondern ein durchs Auflösen erhaltenes angewendet, und die Mischung vorher zur innigen Vermischung der Stoffe in einen völlig aufgelösten Zustand zu setzen vorgeschrieben worden wäre, unverbesserlich seyn würde; weil es stets ein gleiches und kräftiges Präparat liefern würde.

M. s. hierüber d. neue deutsche Apothekerbuch, 2ter Th. 1ste Abth. Leipzig 1803. S. 509.

Roloff war es, der 1804 die Bereitung des Eisensalmiaks auf nassem Wege ebenfalls lehrte, ihre ganze Vorzüglichkeit vor der auf dem trocknen Wege durch die Sublimation zeigte, und dazu 16 Theile salzsaures Ammonium mit 1 Theile in vollkommenes salzsaures Eisenoxyd auf nassem Wege verwandeltes Eisen auflöste, in einer Porcellanschale zur Trockne verdunstete, und dadurch ein klein krystallisches orangerothes Salz erhielt. Bey Gelegenheit der angezeigten Bereitung dieses Salzes entdeckte auch Roloff, daß sich ein trocken bleibendes eisenoxydhaltiges salzsaures Ammonium, außer dem durchs Eindicken erhaltenen, durch Krystallisation in würflichten Krystallen von dunkler Orangefarbe gewinnen lasse, und machte außerdem noch mehrere diesen Gegenstend aufklärende Erfahrungen.

M. s. hierüber das Berlinische Jahrbuch f. d. Pharmacie u. s. f. für das Jahr 1804. S. 259 u. f.

Bucholz, der 1806 auch viele Versuche über die Erfahrungen Roloff's anstellte, klärte diesen Gegenstand noch mehr auf, und zeigte unter andern, dass sich zwar ein trocken bleibendes eisenoxydhaltiges salzsaures Ammonium durch die Krystallisation in schönen geschobenen Würfeln von schöner orangerother Farbe darstellen lasse, dass aber die Procedur zur Gewinnung des in Rede stehenden Salzes deshalb nicht anwendbar sey, weil man nicht nur sowohl fast bey jeder Krystallisation an Eisengehalt verschiedene Krystalle erhalte, sondern auch das erhaltene Eisensalz selbst im gefärbtesten Zustande sehr wenig Eisenoxyd enthalte, und folglich nicht so wirksam seyn könne, als das durchs Eindicken erhaltene. Aus diesem Grunde und wegen der beständigen Gleichförmigkeit, welche ein durchs Eindicken erhaltener Eisensalmiak erhält, zog er letzteres Verfahren jenem durch die Krystallisation vor, und lehrte, dass, wenn man 1 Theil in salzsaures Oxyd verwandeltes Eisen mit 32 Theilen Salmiak durchs Auflösen und Verdunsten zu Eisensalmiak bearbeite, man ein Salz erhalte, das, in einem mit Wachspapier und Schreibpapier verbundenen Glase an einem trocknen Orte aufgehoben, lange trocken bleibe, eine gesättigt rothgelbe Farbe besitze und immer einen bestimmten Gehalt von salzsaurem Eisen enthalte; ferner, dass man dieses Salz auf dem nassen Wege dunkler orangeroth erhalte, wenn man auf 16 Theile salzsaures Ammonium 1 Theil in rothes Eisenoxyd verwandeltes Eisen nehme; jedoch habe dieses Salz eine weit grössere Neigung zum Feuchtwerden. Um ein mittleres Verhältniss von salzsaurem Eisenoxyde zwischen dieser und jener angeführten Menge salzsauren Eisenoxyds anzuwenden, dürfte es allerdings gut seyn, auf 16 Theile salzsaures Ammonium 1 Theil salzsaures vollkommenes Eisenoxyd zu nehmen. Bey Gelegenheit dieser Versuche fand Bucholz aufs neue, wie unvortheilhaft und unsicher die Gewinnung des Eisensalmiaks durch Sublimation sey.

M. f. hierüber Bucholz Abhandlung über diefen Gegenftand im Berlinifchen Jahrbuche für die Pharmacie, 1806. S. 175 — 206.

§. 343.

Befte Bereitungsart des eifenoxydhaltigen falzfauren Ammoniums.

Um das eifenoxydhaltige falzfaure Ammonium (*Ammonium muriaticum martiatum*) zu bereiten, wird folgender Maafsen am beften verfahren: 16 Theile gereinigtes falzfaures Ammonium und 1 Theil falzfaures Eifenoxyd, wie es (§. 364.) zu bereiten vorgefchrieben worden ift, löfe man in einem gläfernen oder porcellanenen Gefäfse durch 48 Theile fiedendes Waffer auf, filtrire, wenn es nöthig, die Auflöfung, dafs fie klar erfcheine, verdunfte fie hierauf in einer Porcellan- oder gläfernen Abrauchefchale unter beftändigem Umrühren mit einem gläfernen oder porcellanenen Spatel zur vollkommenen Trockne und hebe das erhaltene zu einem feinen Pulver geriebene, fatt orangegelb gefärbte noch warme Salz in einer mit wohl eingefchliffenem Glasftöpfel verfehenen trocknen, etwas erwärmten Glasflafche wohl verwahrt, an einem trocknen Orte gehörig bezeichnet, auf.

§. 344.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des eifenoxydhaltigen Ammoniums.

Wenn falzfaures Ammonium mit falzfaurem Eifenoxyde in aufgelöften Zuftand verfetzt und zur Trockne verdunftet wird, fo entzieht das falzfaure Ammonium dem falzfauren Eifenoxyde, fo wie es beym Verdunften fich hieraus zu kryftallifiren genöthigt wird, einen Antheil falzfaures Eifenoxyd mit Ueberfchufs an Oxyd und bildet damit eine dreyfache Verbindung, und das übrige falzfaure Eifenoxyd bleibt unvereinigt mit einem Ueberfchufs von Säure in der Flüffigkeit aufgelöft, bis es end-

lich durch fortgesetztes Verdunsten ebenfalls eine feste Gestalt annimmt und den grössten Theil freye Säure verliert. Das erhaltene Salz ist demnach ein Gemenge aus einer dreyfachen Verbindung von Salzsäure, Ammonium und Eisenoxyd und aus salzsaurem Eisenoxyd mit etwas Säureüberschuss, wenn das Salz nicht scharf genug getrocknet worden ist. Dieser Ueberschuss von salzsaurem Eisenoxyde giebt dem erhaltenen Eisensalmiak die Neigung feucht zu werden, daher es wohl gegen den Zutritt feuchter Luft in verschlossenen Gefäsen aufbewahrt werden muss. Das Verdunsten der Salzmasse in porcellanenen oder gläsernen und nicht in eisernen oder silbernen Gefäsen ist deshalb nöthig, damit der Oxydationszustand des Eisenoxyds nicht verändert werde; denn wird das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium in eisernen oder silbernen Gefäsen behandelt, so wird dem Eisenoxyde ein Theil seines Sauerstoffs durch das Eisen oder Silber entzogen und es geht dadurch in den Zustand des Eisenoxyduls zurück, in welchem Zustande es den Salmiak nur schwach gelb färbt. Aus gleichem Grunde darf man sich auch nicht eines eisernen Spatels beym Eindicken der Salzmasse zum Umrühren bedienen.

§. 345.

Beschreibung der Eigenschaften des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums.

Das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium besitzt eine lebhaft gesättigte orangegelbe Farbe, riecht safranartig, schmeckt scharf, stechend und eisenhaft zusammenziehend, aber nicht sauer; es zieht an der Luft, so wie das durch Sublimation gewonnene, Feuchtigkeit an, wird aber durch langes Stehen in Berührung mit atmosphärischer, Ammonium enthaltender Luft wieder trocken. Im Sonnenlichte wird es blässer, verlangt aber die vorige Farbe im Schatten wieder. Durch Glühhitze

wird es verflüchtigt, und zu gleicher Zeit erleidet es eine theilweise Zerlegung; denn zuerst verflüchtigt sich fast blofs reines ungefärbtes salzsaures Ammonium, hierauf kommt etwas eisenhaltiges und im Fortgange der Verflüchtigung sublimirt ein immer an Eisenoxyd reicherer Eisensalmiak als der vorhergehende war, so dafs zuletzt lauter salzsaures Eisenoxyd sublimirt und ein salzsaures Eisenoxyd mit Ueberschufs an Oxyd zurückbleibt. In 3 Theilen kaltem Wasser ist es auflöslich, und verdunstet man die Auflösung zum Krystallisationspunkte, so findet ebenfalls eine Zerlegung desselben Statt; denn anfänglich krystallisirt beynahe blofser reiner Salmiak, der bey der zweyten und dritten Krystallisation allmählig etwas gefärbt erscheint, ganz zuletzt krystallisirt erst ein orangeroth gefärbter Salmiak in geschobenen Würfeln und als Rückstand bleibt salzsaures Eisen mit etwas überschüssiger Säure. Der Alkohol zieht einen Theil salzsaures Eisenoxyd aus und bildet damit eine goldgelbe Flüssigkeit. Mit Galläpfeltinctur wird es gesättigt schwarz gefärbt. Nach Bucholz und Roloff enthält es ein dreyfaches Salz aus Ammonium, Salzsäure und Eisenoxyd und nächstdem auch salzsaures Eisenoxyd.

§. 346.

Prüfung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, welchen ein eisenoxydhaltiges salzsaures Ammonium ausgesetzt seyn könnte, sind wohl nur folgende: 1) wenn ein durch Sublimation gewonnenes, nur wenig Eisenoxyd enthaltendes Salz vorräthig gehalten wird; 2) wenn zur Bereitung dieses Salzes nach der angeführten Art ein blofses salzsaures Eisenoxydul und kein salzsaures Eisenoxyd angewendet wurde; und 3) wenn das zur Bereitung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums angewendete salzsaure Eisenoxyd kupferhaltig war, und es folglich Kupfer enthielte.

Die erſte Verunreinigung giebt die blaſſe ungleiche Farbe und die Form der Bruchſtücke zu erkennen.

Auf die zweyte läſst ebenfalls die blaſſe grünlich gelbe Farbe und eine pulverige Form ſchlieſsen.

Die dritte aber, die durch Kupfer, entdeckt man durch den Kupferüberzug, der bey einem einige Minuten dauernden Hineintauchen eines blanken Eiſenſtabes in eine Auflöſung dieſes Salzes in Waſſer auf demſelben entſteht.

Uebrigens läſst ſich aus der Vergleichung eines Eiſenſalmiaks mit den oben angeführten Eigenſchaften leicht beſtimmen, ob er richtig bereitet worden ſey, beſonders darf er keine überſchüſſige Salzſäure enthalten, welche Verunreinigung durch den Geruch und Geſchmack, ſo wie durch weiſse Dämpfe bey Annäherung mit Ammonium befeuchteter Papiere leicht zu erkennen ſeyn dürfte.

g) Vom ſalzſauren Queckſilberoxydul.

Chloriniges Queckſilber.

(Mildes ſalzſaures Queckſilber. Verſüſstes Queckſilber. Verſüſster Queckſilberſublimat. Calomel. Queckſilberpanacee. *Hydrargyrum muriaticum oxydulatum. Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis. Mercurius ſublimatus dulcis. Calomel* ſ. *Calomelas. Panacea mercurialis. Aquila alba. Manna metallorum. Panchymagogum minerale.*)

§. 347.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſalzſaure Queckſilberoxydul oder milder verſüſster Queckſilberſublimat (*Hydrargyrum muriaticum oxydulatum*) ſcheint zuerſt Oswald Kroll 1609 zu bereiten gelehrt zu haben; je-

doch kommt es auch ſchon 1608 in den Schriften von Beguin vor und wird *Draco mitigatus* genannt.

M. ſ. hierüber Bergmann *de primordiis chemiae in ejus opuſcul. phyſic. et chemic.* Vol. IV. p. 101. und Beguin *tirocinium chemicum.*

Le Mort lehrte 1696 dieſes Salz ohne Queckſilberſublimat zu bereiten, indem er dazu lebendiges Queckſilber mit Kochſalz zu vermiſchen, und das Gemiſch mit dem doppelten Gewichte Colcothar zu ſublimiren vorſchrieb.

M. ſ. h. Jacob le Mortii *chymia med. phyſic.* p. 138. hinter deſſen *chym. ver. nobil. et util.* Lugd. Bat. 1696. 4.

1735 theilten die Herausgeber der ältern *Pharmacopoea edinburg.* diejenige Vorſchrift zur Bereitung des milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls mit, zu Folge welcher 4 Theile ätzender Queckſilberſublimat mit 3 Theilen Queckſilber ſublimirt werden ſollten, und die auch ſpäterhin von vielen ausgezeichneten Chemikern, als Lewis, Doſſie, Wiegleb, Hagen, Göttling, Gren, Weſtrumb, Hahnemann, Trommsdorff und mehreren anderen als die beſte, beſonders in Rückſicht des Verhältniſſes der dabey anzuwendenden Materialien, in ihren chemiſchen Werken angeführt wurde; wenn auch übrigens andere Schriftſteller, Diſpenſatorien, Pharmacopöen und dergl. oft ein ſo verſchiednes Verhältniſs der Materialien vorſchrieben, als ſie ſelbſt verſchieden waren, wovon man ſich durch die Einſicht in viele ältere und neuere Diſpenſatorien und chemiſche Schriften überzeugen kann.

M. ſ. über jene Vorſchrift unter andern Schriften die ältere *Pharmacopoea edinburgenſis* von 1735. p. 186.; ſ. Lewis allgemeines engliſches Diſpenſatorium II. 654.; ſ. Doſſie *diſpenſat. laid. open.* und die Ueberſetzung davon S. 288.; ſ. Wiegleb's Handbuch d. Chemie, 2te Ausgabe, II. 216., und deſſen mit Schlegel herausgegebenes deutſches Apothekerbuch, 3te Aufl. II. 468. Hagen's Lehrbuch der Apotheker-

kunst, 4te Aufl. II. 290. Göttling's praktische Vortheile und Verbesserungen, 1ste Sammlung, S. 167. Gren's Pharmacologie, II. 263. Westrumb's Handbuch der Apothekerkunst, VI. 144. Hahnemann's Apothekerlexicon, II. 2te Ausgabe. Trommsdorff's pharmaceutische Experimentalchemie §. 61.

Baumé machte 1772 bekannt, dass er die Erfahrung gemacht habe, jedes sublimirte salzsaure Quecksilberoxydul enthalte im Pfunde ½ bis 1 Quentchen ätzendes salzsaures Quecksilberoxyd, und dass es nöthig sey, zur Absonderung dieser nachtheiligen Beymischung jenes Präparat zu zerreiben und mit Salmiakwasser auszukochen. Dieser Angabe von Baumé widersprach Wiegleb 1791 ganz bestimmt, und versicherte, gar oft deshalb Versuche angestellt, aber nie eine solche schädliche Beymischung gefunden zu haben.

M. s. hierüber d. *Gazette salutaire* von 1772. No. 2. und 3.; ingleichen das neue Hamburgische Magazin B. XIV. S. 291—300., und Wiegleb's Geschichte der Chemie, 2ter Band, 1791. S. 120—121.

1778 lehrte Scheele das milde salzsaure Quecksilberoxydul auf nassem Wege durch Zerlegung einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure durch eine Auflösung von Kochsalz zu gewinnen, worauf er wahrscheinlich durch eine frühere Erfahrung Boerhave's, Lemery's und Neumann's über diesen Gegenstand geleitet worden war. Von Vielen wurde dieses Verfahren Scheele's als sehr brauchbar gefunden, andere Chemiker aber glaubten nicht, dass sich dadurch ein reines Präparat angezeigter Art gewinnen lasse. Bucholz suchte daher dieses Verfahren Scheele's nicht nur bestimmter zu machen, sondern zeigte 1801 und 1807, dass sich bey einem richtigen Verfahren allerdings ein gutes und reines mildes salzsaures Quecksilberoxydul darstellen lasse, wozu er auch das unten angeführte verbesserte Verfahren vorschrieb.

M. f. die *Kongl. Vetenskap. acad. Handling. f. ar* 1778. Vol. 4. No. 70—75., und Scheele's fämmtliche phyfifche und chemifche Werke von Hermbftädt, 2ter Band, VIII. S. 163—168.; f. Bucholz u. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9ter Bd. 1801. S. 58—67., und Bucholz Tafchenbuch für Scheidekünftler und Apotheker f. 1807. S. 71—77.

1792 zeigte Hagen, dafs zur Gewinnung eines guten milden falzfauren Queckfilbers das mühfame und gefährliche innige Zufammenreiben des ätzenden falzfauren Queckfilberoxyds mit dem Queckfilber unnöthig fey; indem zur Gewinnung eines milden falzfauren Queckfilberoxyduls fchon hinreiche, auf das gepülverte, in das Sublimirgefäfs gegebene ätzende falzfaure Queckfilberoxyd Queckfilber zu fchütten und das Ganze wie gewöhnlich zu fublimiren. Diefes Verfahren wurde von Lichtenberg 1804 uneingefchränkt richtig befunden; allein Bucholz, der zwar durch mehrere Verfuche fand, dafs fich wirklich beide Stoffe noch vor dem Sublimiren zu dem milden falzfauren Queckfilberoxydul am Boden des Sublimirgefäfses vereinigen, fand auch, dafs doch auch zugleich ein ftärkerer Antheil als nach dem gewöhnlichen Verfahren ätzendes falzfaures Queckfilberoxyd und Queckfilber unverändert vorher in die Höhe fteige, ehe das milde falzfaure Queckfilberoxydul entftehe, welche Stoffe folglich beide zur Verunreinigung des fpäter fublimirenden milden falzfauren Queckfilberoxyduls Veranlaffung geben müfsten. Er hält daher das ältere Verfahren durch vorheriges Zerreiben der zu fublimirenden Stoffe, das durch gehöriges Befeuchten mit Waffer ganz gefahrlos wird, für das ficherfte.

M. f. hierüber Hagen's Lehrbuch der Apothekerkunft, 4te vermehrte Auflage, II. S. 290. Lichtenberg im Berlinifchen Handbuche für die Pharmacie für 1804. S. 179 u. f.; und Bucholz Tafchenbuch für Scheidekünftler und Apotheker, 1807. S. 89—107.

1793 erschien das von **Bonz** und **Benthly** früher angegebene Verfahren zur Bereitung des milden salzsauren Quecksilberoxyduls, durch **Hermbstädt** verbessert, welchem zu Folge 8 Theile reines Quecksilber mit eben so viel Schwefelsäure in weisses schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt, hierauf dieses mit 6 Theilen Quecksilber zerrieben, die erhaltene Masse mit 9 Theilen verprasseltem Kochsalz innigst vermengt und das Ganze alsdann sublimirt werden sollte. Von dieser Vorschrift zeigte 1804 **Lichtenberg**, dass sie für den Apotheker weit weniger vortheilhaft sey, als die gewöhnliche mit Anwendung von salzsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilber.

M. s. hierüber **Hermbstädt's** Grundriss der Experimentalpharmacie, II. 1793. S. 294., und **Lichtenberg** in dem Berlinischen Jahrbuch für die Pharmacie u. s. w. für 1804. S. 179 u. f.

1799 schrieben die Verfasser der *Pharmacopoea borussica*, ohngeachtet die mehresten neuern Chemiker 3 Theile Quecksilber auf 4 Theile ätzendes salzsaures Quecksilberoxyd, als das richtige zur Bereitung eines guten milden salzsauren Quecksilberoxyduls anzuwendende Verhältniss gefunden hatten, bey welchem sich schon ein guter Theil überschüssiges Quecksilber beym Sublimiren ausscheide, auf 4 Theile ätzendes salzsaures Quecksilberoxyd $3\frac{1}{7}$ Quecksilber zu nehmen vor. **Bucholz** rechtfertigte 1801 das ältere Mischungsverhältniss, und zeigte, dass sich bey Befolgung der Vorschrift der preussischen Pharmacopöe nur mit vieler Mühe ein von dem überschüssigen Quecksilber freyes Präparat erhalten lasse; eine Angabe, die **Lichtenberg** 1804 vollkommen bestätigte; wodurch auch wahrscheinlich die Herausgeber der zweyten und dritten Ausgabe der Preussischen Pharmacopoea dieses Mischungsverhältniss ebenfalls gegen das frühere, von ihnen angegebene, auszutauschen, bewogen worden sind.

M. s. hierüber die *Pharmacopoea borussica* 1799. S. 106.; Bucholz in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9. B. 2. St. 1801. S. 53—57., und Lichtenberg im Berlinischen Jahrbuche für die Pharmacie 1804. S. 179 u. f.

Die Mischung dieses Salzes ist erst durch die Bemühungen der neuern Chemiker, die dem Systeme Lavoisier's zugethan waren und vorzüglich durch Chenevix 1802 aufgeklärt worden. Die wahre Natur desselben scheint jedoch erst Humphry Davy dargethan zu haben, nach welchem dieser Stoff eine Verbindung des Quecksilbers mit Chlorin ist, mit Ueberschuss an Quecksilber, chloriniges Quecksilber (Quecksilberchloridul).

M. s. hierüber Chenevix *on oxygenized and hyperoxygenized muriatic acids. Philosoph. Transactions* 1802. Davy Elemente des chem. Theils d. Naturwiss. übers. von Wolf, S. 408.

§. 348.

Beste Bereitungsart des chlorinigen Quecksilbers (milden salzsauren Quecksilberoxyduls) durch die Sublimation.

Das beste Verfahren, das chlorinige Quecksilber (mildes salzsaures Quecksilberoxydul) durch die Sublimation (*Hydrargyrum muriaticum mite per sublimationem*) zu bereiten, ist folgendes: Man nehme 4 Theile ätzendes salzsaures Quecksilberoxyd (Quecksilbersublimat), zerreibe es, mit Wasser befeuchtet, in einem Serpentinmörser gröblich fein, füge hierauf 3 Theile reines Quecksilber hinzu, und reibe beides so lange mit einander, bis sich keine Quecksilberkügelchen mehr bemerken lassen. Während des Reibens muss man theils zur Verhütung des höchst gefährlichen Stäubens der giftigen Masse, theils zur Beförderung der schnellern Vereinigung beider Stoffe, solche von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchten. Ist die hinreichend geriebene Masse wieder gehörig ge-

trocknet, fo fchütte man fie nach der Menge derfelben in 8, 12 bis 16 Unzen zu halten fähige Mixturgläfer von gutem gleichförmigen, nicht körnigen Glafe oder zu dicker Befchaffenheit des Bodens, damit fie nicht beym Erhitzen reifsen, und etwas weiter Mündung, fo hinein, dafs die Gläfer nur zu $\frac{1}{4}$, höchftens $\frac{1}{3}$ davon angefüllt, und die Wände der Flafchen oder Gläfer nicht von der hineingefchütteten Maffe verunreinigt werden. So zugerichtet ftelle man die gefüllten Gläfer in eine gut ziehende Sandkapelle fo ein, dafs erftens nur 1 bis höchftens $1\frac{1}{2}$ Querfingerbreit hoch Sand unter jedem Glafe bleibe, zweytens die Gläfer bis faft am Halfe vom Sande umhüllt werden, und gebe hierauf behutfam mäfsiges Kohlenfeuer, damit erft allmählig die Sandkapelle, die Gläfer und ihr Inhalt gehörig erwärme und die Gläfer nicht durch zu fchnelles Erhitzen reifsen. Ift alles gehörig erwärmt, fo verftärke man das Feuer allmählig bis zur Verflüchtigung des Inhalts; und ift die Erhitzung fo weit fortgefetzt worden, dafs das wenige fich anfangs fublimirt habende überfchüffige Queckfilber und vielleicht auch ätzendes falzfaures Queckfilberoxyd entweder den ganz oberften Raum des Gefäfses eingenommen hat, oder felbft nebft noch mit einem *Antheile* zurückgehaltenem Waffer verflüchtigt worden ift, fo verftopfe man die Mündung der Gläfer mit vorher eingepafsten, etwas erwärmten Kreideftöpfeln und entferne möglichft fchnell, jedoch behutfam, mit einem erwärmten eifernen Stabe und dergl. den Sand ein Paar Zoll hoch von dem obern Theile der Gläfer, zur Abkühlung und Beförderung der Verdichtung des nun fublimirenden falzfauren Queckfilberoxyduls, zu welchem Zwecke auch die Sublimirgläfer $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll im Sandbade behutfam in die Höhe gehoben werden können, befonders wenn etwa die fublimirende Salzmaffe zu ftark heraus-dampfen follte. So unterhalte man die zum Sublimiren des Inhalts nöthige gleichförmige Hitze fo lange, bis man den Boden des Gefäfses glühend und leer fieht.

Wäh-

Während des Sublimirens ist es nöthig, öfters die Stöpsel zu lüften, und wenn die Mündung oder die in der Mitte des Sublimats befindliche Oeffnung anfangen sollte, verschlossen zu werden, mit einem sauberen spitzigen eisernen Stäbchen oder sonst einem schicklichen Instrumente die Oeffnung zu erweitern, damit nicht etwa die stärker ausgedehnt werdenden Dämpfe der sublimirenden Masse das Gefäss zersprengen, falls sie keinen Ausweg finden sollten. So wie man nun bemerkt, dass die Sublimation der Materie in einem Glase beendigt ist, so ziehe man das Glas schnell heraus und befeuchte die Stellen, wo die sublimirte Materie sitzt, mit kaltem Wasser, wodurch das Glas Risse bekommt und die Absonderung desselben sehr leicht von dem Sublimate bewirkt werden kann. Hat man auf diese Art die Sublimation aller Gläser beendigt und den Sublimat von dem Glase getrennt, so sondere man ihn, wenn es nöthig ist, von den durch Quecksilber beschmutzten Theilen, die man zu einer neuen Sublimation aufbewahre, und hebe ihn unter obigem Namen wohl gegen Staub, Licht und schwefelige Dämpfe verwahrt auf. Nach Nothdurft reibe man den Sublimat zum feinsten unfühlbaren Pulver unter öfterem Befeuchten mit Weingeist zur Verhütung des leicht schädlich werdenden Stäubens, und prüfe das zerriebene auf einen Sublimatgehalt, wie unten (§. 352.) angeführt worden ist. Sollte solcher Statt finden, so wasche man das Pulver mit 6 Mahl so viel als es dem Gewichte nach beträgt, heissem Wasser, in welchem auf ein Pfund 2 Drachmen reines salzsaures Ammonium aufgelöst worden sind, durch anhaltendes bis zum Erkalten fortgesetztes Umschütteln in einer Glasflasche aus, giesse hierauf die Salzflüssigkeit nach erfolgtem Absetzen wieder ab und wasche den Rückstand noch 1 bis 2 Mahl mit eben so viel destillirtem Wasser aus, sammle ihn auf ein sauberes Filter, trockne ihn im Schatten, und hebe ihn, wie vorhin gemeldet, mit präparirtes mildes salzsaures Quecksilberoxydul (*Hy-*

drargyrum muriatic. mite praeparatum f. *laevigatum, Mercurius dulcis praeparatus*) bezeichnet, auf.

Man wird bey diefem Verfahren beynahe fo viel Produkt erhalten, als Materialien dazu verwendet wurden.

Sollte während des Sublimirens etwa unglücklicher Weife eines der Gläfer zerfpringen, fo ziehe man folches möglichft fchnell aus dem Sande, lege es in ein bereit ftehendes zu bedeckendes Gefäfs und entziehe fich den dadurch verurfacht werdenden, das Laboratorium füllenden gefährlichen Queckfilberdämpfen.

§. 349.

Befte Bereitungsart des chlorinigen Queckfilbers (milden falzfauren Queckfilberoxyduls) durch die Niederfchlagung.

Man nehme gleiche Theile (von jedem 1 Pfund) reines Queckfilber und reine rectificirte Salpeterfäure von 1,250 Eigenfchwere, gebe beide in einen Glaskolben, oder fonft nach der Menge der behandelt werdenden Materien, in ein anderes fo geräumiges gläfernes Gefäfs, dafs es nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materien gefüllt werde und ftelle beides an einen kühlen Ort von 15° Reaumur. Kann man hier keine Auflöfung des Queckfilbers durch fich entwickelnde Salpetergasblafen mehr gewahr werden, fo fetze man das Gefäfs mit den genannten Stoffen an einen wärmern Ort von 30° bis 40° Reaumur, und zuletzt, wenn fich falpeterfaures Queckfilberoxydul auszufcheiden anfängt, zur Wiederauflöfung diefes, Aufgelöfthalten des gebildeten falpeterfauren Queckfilberoxyduls und Beförderung der Auflöfung des noch unaufgelöften Queckfilbers in ein Sandbad, und erhalte das Ganze darin bis ans Sieden erhitzt fo lange, bis ein Theil des falpeterfauren Queckfilberoxyds felbft in der Hitze fich wieder auszufcheiden anfängt, und das Queckfilber bis auf ein Weniges aufgelöft ift. Jetzt fetze man der Mifchung un-

gefähr halb ſo viel als ſie beträgt, heiſses deſtillirtes Waſſer hinzu, bringe ſie völlig zum Sieden und tröpfle allmählig ſo lange etwas reine Salpeterſäure hinzu, bis alles Salzige wieder klar aufgelöſt worden iſt. Während deſſen, daſs man die Auflöſung auf dieſe Art beſorgt, mache man eine filtrirte Auflöſung von ſo viel ſalzſaurem Natron (Pfund) als man Queckſilber in Arbeit genommen hat, in 6 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer als es ſelbſt beträgt (6 Pfund); gebe ſie heiſs in einen ſteinernen wohlglaſurirten Topf und gieſse allmählig, wenn die Salzlöſung nur noch mäſsig heiſs iſt, in einem dünnen Strahl unter beſtändigem und fleiſsigem Umrühren die Auflöſung des Queckſilbers hinzu, jedoch mit der Behutſamkeit, daſs kein unaufgelöſtes Queckſilber mit hinzukomme. Nachdem man das Umrühren einige Minuten anhaltend fortgeſetzt hat, ſo laſſe man den Niederſchlag ruhig ablagern, gieſse den gröſsten Theil der überſtehenden Flüſſigkeit in ein anderes Gefäſs ab, ſuche die rückſtändige Salzlauge durch 2 oder 3mahliges Abwaſchen mit ſo viel deſtillirtem Waſſer als das abgegoſſene Flüſſige betrug, noch davon zu trennen, und gieſse die Abwaſchflüſſigkeiten zu der erſten Salzflüſſigkeit. Zu dem im Topfe befindlichen Niederſchlage ſetze man, nachdem man ihn, wenn der Topf kein Erhitzen aushalten kann, in einen Glaskolben gethan hat, eine Auflöſung von Salmiak, die auf jedes Pfund angewendetes Queckſilber eine Unze Salmiak in zwey Pfund heiſsem Waſſer aufgelöſt enthält, ſetze das Ganze zu einem 2 bis 3ſtündigen Sieden ins Sandbad, waſche hierauf den Niederſchlag mit 6 bis 8 Mahl ſo viel Waſſer als er beträgt, 2 bis 3 Mahl zur Entfernung aller Salzigkeit aus, gebe ihn auf ein Filter von ſauberem Flieſspapier, trockne ihn hierauf im Schatten und hebe ihn zerrieben, wie oben beym ſublimirten angegeben worden iſt, mit dem Namen: m i l d e s ſ a l z ſ a u r e s Q u e c k ſ i l b e r o x y d u l d u r c h N i e d e r ſ c h l a g u n g, oder S c h e e l e's m i l d e s ſ a l z ſ a u r e s Q u e c k ſ i l b e r o x y d u l

(*Hydrargyrum muriaticum oxydulatum mite praecipitatum* ſ. *Scheelii*) bezeichnet, auf. Er wird etwas mehr, als man Queckſilber dazu angewendet hat, betragen.

Jetzt vermiſche man die ſämmtlichen Abwaſchflüſſigkeiten der ganzen Arbeit, füge noch auf jedes Pfund in Arbeit genommenes Queckſilber 1 Unze Salmiak hinzu, und ſetze behutſam ſo lange eine Auflöſung von gereinigtem kohlenſtoffſäuerlichen Natron hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag erfolgt, der alsdann durch ruhiges Abſetzen, Abgieſsen und wiederholtes Auswaſchen von jeder Salzigkeit befreyet, auf ein Filter geſammelt und im Schatten gehörig getrocknet als ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd aufgehoben werden kann. Es wird gegen den 6ten bis 8ten Theil des bearbeiteten Queckſilbers betragen.

§. 350.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſublimirten und niedergeſchlagenen chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls).

a.

Der Vorgang bey der Bereitung des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) durch Sublimation iſt folgender: Wenn ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd und Queckſilber mit einander einem hinreichenden Hitzgrade ausgeſetzt werden, ſo erfolgt eine Verbindung beider Stoffe, und ganz natürlich entſteht jetzt ein neues aus beiden zuſammengeſetztes Produkt, welches nach der ältern Anſicht ſo viel Sauerſtoff und Salzſäure zuſammen enthält als das vorige allein, oder mit andern Worten: es entſteht durch Vertheilung des Sauerſtoffs des Queckſilberoxyds des ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyds zwiſchen dem Queckſilber dieſes und dem neu hinzugeſetzten ein un-

vollkommenes Queckſilberoxyd oder Queckſilberoxydul, welches mit der Salzſäure zu dem neuen Produkte in Verbindung tritt; oder nach Davy's Theorie vertheilt ſich das Chlorin des Queckſilberſublimats zwiſchen dem Queckſilber, mit welchem es bereits verbunden war, und der neuen hinzugefügten Portion Queckſilber; und es entſteht folglich eine chlorinige Queckſilberverbindung. Ehe dieſe Vereinigung der beiden Stoffe und Bildung des neuen Produkts Statt findet, ſo verflüchtigt ſich anfangs bey einer geringern Hitze etwas Queckſilber und ätzendes Queckſilberoxyd, die das bey der ſtärkern Hitze ſpäter ſublimirende chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) verunreinigen könnten, wenn ſie nicht anfangs durch beynahe gänzliches Umhüllen des Deſtillirgefäſses mit Sande verjagt würden. In ſtärkerer Hitze verflüchtigt ſich nun auch das gebildete chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul), verdichtet ſich und legt ſich an die kältern Stellen des Sublimirgefäſses an. Wenn man das Feuer gehörig regiert hat, ſo wird man ſelten oder nie nöthig haben, den Sublimat nochmahls mit Queckſilber zu ſublimiren, ſondern auf einmahl iſt alles Chlorinqueckſilber (ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd) in chloriniges Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) verwandelt, und es iſt Thorheit, den ältern Vorſchriften zu Folge, den erhaltenen Sublimat noch 2 und mehrere Mahle mit etwas Queckſilber zu ſublimiren, um ein von ätzendem Sublimat reines Präparat zu gewinnen, wenn man ſonſt nur reinlich verfuhr und nicht eine neue Sublimation etwa deshalb vornimmt, um es von anhängenden Queckſilberkügelchen zu reinigen. So wie es noch gröſsere Thorheit war, wenn die ältern Chemiker ein ſchon reines mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul noch 6 Mahl ſublimirten und es alsdann Calomel nannten, in der Vorausſetzung, es ſey ein von dem vorigen verſchiedenes Produkt, und wenn ſie ein einer 9- und mehrmahligen Sublimation für ſich unterworfenes und

mit dem vierten Theil Alkohol 20 Tage digerirtes salzsaures Queckfilber merkurialifche Panacee nannten; denn sie glaubten, das Präparat sey in seiner Natur verändert, und wußsten nicht, dafs es durch öfteres Sublimiren selbst wieder zerlegt werden könne. Durch das Auskochen eines, ätzendes salzsaures Queckfilberoxyd enthaltenden, milden salzsauren Queckfilberoxyduls mit Salmiak und Waffer, wird die Auflösung und Absonderung jener schädlichen Beymischung schneller und vollständiger als mit blofsem Waffer bewirkt, denn der Salmiak bildet mit dem ätzenden salzsauren Queckfilberoxyde eine dreyfache leicht auflösliche Verbindung, Alembrothsalz, und zugleich bleibt das Präparat auch weifser, da es beym Behandeln mit blofsem Waffer graulich wird.

Die Aufbewahrung des Präparats gegen das Licht ist deshalb nöthig, weil es durch dieses eine Zerlegung erleidet, einen Theil Chlorin, oder nach der ältern Lehre Salzfäure und Sauerstoff verliert und dadurch grau wird. Das Sublimiren mehr genannten Präparats in mehrern kleinern Gläsern ist deshalb dem in einem gröfsern Gefäfse vorzuziehn, weil, falls ja ein Glas beym Erhitzen zu Grunde gienge, doch alsdann nicht das Ganze oder zu viel verloren geht.

β.

Der Vorgang bey der Bereitung des chlorinigen Queckfilbers (milden salzsauren Queckfilberoxyduls) durch die Niederschlagung ist folgender: Durch das mäfsige und allmählige Erwärmen des Queckfilbers in dem angegebenen Verhältnisse wird eine Auflösung des Queckfilbers bewirkt, in welcher sich dieses gröfstentheils nur unvollkommen oxydirt oder oxydulirt mit der Salpeterfäure verbunden befindet, so dafs nur ein kleiner Theil als vollkommenes Oxyd darin vorhanden ist. Wird diese Auflösung, in welcher das salpetersaure Queckfilberoxydul durch Hülfe eines überschüssigen An-

theils Salpeterſäure aufgelöſt gehalten wird, allmählig in eine warme Auflöſung von ſalzſaurem Natron getragen, ſo erfolgt eine Austauſchung der Beſtandtheile beider Salze; das Queckſilberoxydul und Queckſilberoxyd verbinden ſich mit der Salzſäure des ſalzſauren Natrons, wobey die Verbindung des Queckſilberoxyduls als unauflösliches ſalzſaures Queckſilberoxydul zu Boden fällt, und die des Queckſilberoxydes mit der Salzſäure aufgelöſt bleibt, während die Salpeterſäure ihres Theils an das Natron des ſalzſauren Natrons tritt und damit ſalpeterſaures Natron bildet, das aber nie als ein ſolches wegen eines Hinterhaltes von Queckſilber mediciniſche Anwendung finden darf. Durch das Digeriren mit Salmiakwaſſer, wird das dem Niederſchlage etwa beygemiſchte ätzende ſalzſaure Queckſilberoxyd, welches aber ſelten oder nie bey dem angegebeneu Verfahren der Fall ſeyn kann, wieder ausgeſchieden und auflöslich gemacht, und durch das Auswaſchen die Reinigung des Präparats vollendet. Fleiſsiges Umrühren muſs bey der Miſchung der Auflöſungen deshalb Statt finden, damit theils der Niederſchlag fein zertheilt ausfalle, theils die gegenſeitige Zerlegung der Stoffe vollkommen geſchehe; aus gleichem Grunde muſs auch die Zumiſchung der Queckſilberauflöſung zu der Auflöſung des Kochſalzes in einem dünnen Strahle und langſam geſchehen; denn bey einem ſtärkern Zumiſchen ohne ſorgfältiges Umrühren kann leicht ein Salpeterturpeth (u n a u f l ö s l i c h e s ſ a l p e t e r ſ a u r e s Q u e c k ſ i l b e r m i t U e b e r ſ c h u ſ s a n O x y d u l) entſtehn und die Miſchung verunreinigen, oder wenigſtens der Niederſchlag klümprig werden. Die Entſtehung des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds beym Vermiſchen des, ſalpeterſaures Natron, ſalzſaures Queckſilberoxyd und Salmiak enthaltenden Abſüſsewaſſers durch kohlenſtoffſaures Natron findet ſeine Erklärung §. 355., ſo wie auch Mehreres der Bereitung des in Rede ſtehenden Präparats theils in diesem §., theils §. 95., beſonders am letztern Orte in

Betreff des Vorgangs bey der Bildung des salpetersauren Queckſilberoxyduls erklärt worden iſt. Nach der Davy'ſchen Theorie findet die Bildung des chlorinigen Queckſilbers durch die Niederſchlagung dadurch Statt, daſs die durch wechſelſeitige Austauſchung der Beſtandtheile an das Queckſilberoxydul getretene Salzſäure durch den Sauerſtoff des Queckſilberoxyduls, der ſich mit dem Waſſerſtoff der Salzſäure zu Waſſer verbindet, zerlegt wird, und das Chlorin der Salzſäure mit dem metalliſchen Queckſilber zum chlorinigen Queckſilber vereinigt.

§. 351.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſublimirten und präcipitirten chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls).

Das ſublimirte chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) iſt ungefärbt ſilberglänzend, durchſcheinend und kryſtalliniſch, beſteht aus langſtrahligen vierſeitigen Prismen, die vierſeitig zugeſpitzt ſind und bey ſtärkerer Sublimirhitze gleichſam zuſammengeſchmolzen erſcheinen; beym Reiben mit einem harten Körper zeigt es einen gelben Strich und liefert auch ein gelblich weiſses Pulver. Durch die Einwirkung des Sonnenlichts wird dieſes Präparat allmählig ſchwärzlich. Es phosphorescirt beym Zerbrechen lebhaft, iſt unſchmackhaft und ſelbſt im kochenden Waſſer faſt und in Alkohol ganz unauflöslich. Durch wiederholte Sublimation ſoll es allmählig zum Theil wieder in ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd verwandelt werden. Nach Chenevix enthält es 88,5 Procent Queckſilberoxydul und 11,5 Procent Salzſäure in ſeiner Miſchung; nach Davy hingegen iſt es eine Verbindung aus gleichen Verhältniſstheilen Chlorin und Queckſilber, oder in 100 Theilen aus 85,6 Queckſilber und 14,4 Chlorin. Von dem ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyde unterſcheidet es ſich durch einen weit geringern Gehalt an Säure und Sauerſtoff, oder nach Davy durch eine ge-

ringere Quantität Chlorin. Beym Reiben mit aufgelöſten reinen Alkalien wird das Queckſilberoxyd ſchwarz ausgeſchieden. Durchs Kochen mit concentrirter Salpeterſäure wird es in ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd verwandelt.

Das durch Niederſchlagung gewonnene chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) beſitzt eine ſehr weiſse Farbe und höchſt fein pulverige Beſchaffenheit, ſo daſs man nichts Kryſtalliniſches darin bemerken kann. Uebrigens beſitzt es die Eigenſchaften des ſublimirten, und liefert durch Sublimation auch daſſelbe Präparat.

§. 352.

Prüfung des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) ſind folgende: 1) die durch ätzenden ſalzſauren Queckſilberſublimat, wenn zu ſeiner Gewinnung nicht genug Queckſilber angewendet worden, oder ſonſt nicht reinlich auf die angezeigte Art verfahren war; 2) die durch überſchüſſiges Queckſilber; 3) die durch Salpeterturpeth, bey dem durch Niederſchlagung gewonnenen, wenn die Miſchung nicht, wie angeführt worden, bewirkt worden iſt.

Die Verunreinigung durch ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man zerreibe etwas des zu prüfenden Stoffs zum feinſten Pulver, wenn er ſich nicht ſchon gepülvert befindet, hierauf übergieſse man 1 Drachme davon mit 6 Drachmen Weinalkohol, laſſe beides bis zur Hälfte des Alkohols ſieden, filtrire die Flüſſigkeit vollkommen klar, vermiſche ſolche mit 8 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer, und ſetze hierauf der Miſchung eben ſo viel Kalkwaſſer

als ſie beträgt, hinzu; erfolgt hierdurch ein röthlicher oder gelber Niederſchlag, ſo iſt die Gegenwart von ätzendem ſalzſauren Queckſilberoxyd dargethan; findet gegentheils kein Niederſchlag Statt, ſelbſt dann kein dunkler, wenn man der Miſchung ein Paar Drachmen ſchwefelwaſſerſtoffgashaltiges Waſſer und einige Tropfen reine Salzſäure zugemiſcht hat, ſo iſt keine Spur davon zugegen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch reguliniſches Queckſilber, lehrt der Augenſchein an dem ſublimirten ungepülverten und zum Theil die graue Farbe des gepülverten, die jedoch auch durch die Einwirkung des Sonnenlichts und durch das Auswaſchen mit heiſsem Waſſer entſtanden ſeyn kann.

Die dritte Verunreinigung, die durch Salpeterturpeth, läſst ſich entdecken, wenn man etwas eines, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Präparats ſublimirt, und ſich dabey gelbliche oder röthliche nach Salpeterſäure riechende Dämpfe entwickeln, welches der Fall auch beym Uebergieſsen mit concentrirter Schwefelſäure ſeyn kann, wenn eine Verunreinigung durch Salpeterturpeth Statt findet.

h) Vom ſalzſauren Queckſilberoxyde.

Chlorinqueckſilber.

(Aetzendes ſalzſaures Queckſilber. Aetzſublimat. Corroſiviſches Queckſilberſalz. Freſſender Sublimat. Weiſser merkurialiſcher Corroſiv. Oxydirt ſalzſaures Queckſilber. *Hydrargyrum muriaticum corroſivum. Mercurius ſublimatus albus* ſ. *corroſivus. Acidum ſalis mercurio non perfecte ſaturatum. Hydrargyrum ſalitum. Hydrargyrus muriaticus. Muriaticum hydrargyratum. Murias hydrargyri corroſivus.*)

§. 353.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der ätzende Queckſilberſublimat, welchen nach einigen Schriftſtellern die Chineſen ſchon lange vor Ankunft der Europäer in ihrem Lande gekannt haben ſollen, und deſſen Entdecker bis jetzt noch nicht ausgemittelt werden konnte, wurde zuerſt von Geber im achten Jahrhundert angeführt und ſeiner Bereitungsart nach beſchrieben, nach welcher 1 Theil Queckſilber und 2 Theile zur Röthe gebrannter Vitriol, 1 Theil calcinirter Alaun, $\frac{1}{2}$ Theil Kochſalz und $\frac{1}{4}$ Theil Salpeter zuſammen ſublimirt werden ſollte.

M. ſ. *Liber de invent. veritat.* Bernae 1545. p. 720.

Rhazes, Avicenna und mehrere andere ältere Chemiker befolgten im Weſentlichen daſſelbe Verfahren, nur daſs ſie theils die Verhältniſſe auf mannichfache Art abänderten, theils einen und den andern Stoff wegließsen oder auch zuſetzten. — Im Jahr 1700 machte Kunkel ſeine Bereitungsmethode dieſes Präparates bekannt, und ſie iſt bis jetzt noch die beſſere unter den bekannten, ſo daſs ſie nicht nur in viele chemiſche und pharmaceutiſche Handbücher, ſondern auch in die *Pharmacopoea boruſſica* aufgenommen worden iſt; ihr zu-

folge ſollen 12 Theile Queckſilber mit 20 Theilen concentrirter Schwefelſäure in einer Retorte ſo lange erhitzt werden, bis alles Queckſilber in trocknes ſchwefelſaures Queckſilber verwandelt worden iſt; ſodann letzteres mit gleich viel getrocknetem Kochſalze genau gemengt, und das Ganze in einem Sublimirgefäſse der Sublimation unterworfen werden.

M. ſ. Kunkel *laboratorium chymicum*, edit. 3. Hamburgae 1738. Cap. VIII. p. 242. *Pharmacopoea boruſſica* (1813) S. 112.

1769 machte Monnet ein Verfahren bekannt, dieſes Präparat auf naſſem Wege zu bereiten, nach welchem er eine Auflöſung von 2 Pfund Queckſilber in Salpeterſäure mit einer Auflöſung von 2 Pfund Kochſalz verſetzte, und zum Kryſtalliſiren brachte, oder zur erſtgedachten Auflöſung ſo lange Salzſäure ſetzte, bis der entſtandene Niederſchlag wieder aufgelöſt war, und dann das Ganze ebenfalls zum Kryſtalliſiren beförderte, wodurch Austauſchung der Beſtandtheile, wie im erſtern Falle ſalpeterſaures Natron und Aetzſublimat, und im letztern dieſes bloſs allein entſteht, welche verſchiedenen Salze wegen ihrer verſchiedenen Auflöslichkeit in Waſſer und ſehr unterſchiedenen Kryſtallform leicht von einander zu trennen ſeyn ſollten.

M. ſ. *Acta academ. ſcientiar. ſuecic.*

Ein noch anderes Verfahren des Queckſilberſublimats durch Sublimation machte Fiedler 1786 bekannt, nach welchem 1 Theil ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, 2 Theile verpraſſeltes Kochſalz und eben ſo viel calcinirter Vitriol genau gemengt und dann in einem Sublimirgefäſse der Sublimationshitze ausgeſetzt werden ſollten.

M. ſ. Almanach für Apoth. und Scheidekünſtler. 1787. S. 48.

1802 machte Schmidt-Phiſeldeck ein Verfahren bekannt, dieſes Präparat auf naſſem Wege zu be-

reiten, welchem wahrscheinlich das Monnet'sche Verfahren zum Grunde lag. Diesem gemäss sollten 2 Unzen Quecksilber mit 3 Unzen 3 Drachmen Schwefelsäure in schwefelsaures Quecksilber verwandelt, und dieses sodann mit 5½ Unze Kochsalz und der nöthigen Menge Wasser in einer Retorte gekocht, und alles Flüssige bis zur Trockne abgezogen werden; dann die rückständige Masse zweymahl durch 24 Unzen Weinalkohol ausgezogen, die entstandene abfiltrirte Auflösung aus einer andern Retorte bis zur Trockne abdestillirt, sodann der gebliebene Rückstand in siedendem Wasser gelöst, und durchs Abkühlen der aufgelöste Aetzsublimat krystallisirt gewonnen werden.

M. s. v. Crell's chemische Annalen, 2. Band. 1802. S. 189. 190. Bucholz Almanach für Apotheker und Scheidekünstler für 1804. S. 250.

§. 354.

Beste Darstellungsart des ätzenden Sublimats.

Obwohl nun der Aetzsublimat eins von denjenigen Präparaten ist, welche selbst zu bereiten der Pharmaceut nie oder doch sehr selten veranlasst wird, so können doch gegentheils auch Fälle eintreten, wo man von ihm die Bereitung eines ächten Sublimats verlangt; in diesem Falle dürfte es am zweckmässigsten seyn, das im vorigen §. beschriebene Kunkel'sche, in der preussischen Pharmacopöe (1813. S. 112.) aufgenommene Verfahren anzuwenden. 12 Theile von fremden Metallen gänzlich freyes Quecksilber werden in einer schicklichen Retorte mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure bis zur Trockne erhitzt, die hierdurch erhaltene weisse trockne Salzmasse des schwefelsauren Quecksilbers mit gleichen Theilen getrockneten Kochsalzes aufs innigste gemengt; sodann mit dem Gemenge ein Kolben bis zum dritten Theile seines Inhalts angefüllt, im Sandbade bis zur Wölbung in Sand gesetzt, hierauf durch allmählig

verſtärktes Feuer die Sublimation eingeleitet und vollendet, worauf der obere, den Sublimat enthaltende Theil des Kolbens ſo weit auf eine ſchickliche Weiſe abgekühlt wird, als der Sublimat reicht. Unter Beobachtung der gröſsten Behutſamkeit muſs nun der Sublimat geſammelt und in genau ſignirten Gefäſsen aufbewahrt werden. Sollte während der Arbeit durch ein unglückliches Ohngefähr das Sublimationsgefäſs ſpringen, und dadurch die Geſundheit und das Leben der Arbeiter gefährden; ſo bleibt nichts weiter zu thun übrig, als das Deſtillirgefäſs nebſt Inhalt ſo ſchnell als möglich aus dem Feuer zu entfernen und ſich bis zum völligen Erkalten entfernt davon zu halten. Sollte ein Deſtillirapparat unverſehens platzen, ſo bleibt nichts als die ſchnellſte Flucht übrig. Um die Nachtheile zu verhüten, die aus dem Einathmen kleiner Antheile der Dämpfe des ätzenden Queckſilberſublimats entſtehen könnten, ſo entwickle man vermittelſt ſchicklicher Antheile Salzſäure aus in Waſſer zertheiltem Schwefelkalke an dem benöthigten Orte und in gehöriger Menge Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo daſs nach Belieben und Nothdurft mehrere derjenigen Perſonen, welche unglücklicher Weiſe Aetzſublimatdämpfe eingeathmet haben, durch die Reaction der letztern alle Folgen hintertreiben können.

§. 355.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung des Aetzſublimats.

Wenn man das ſchwefelſaure Queckſilber, das auf die angeführte Art bereitet worden iſt, und zum Theil dadurch entſteht, daſs beym Erhitzen des Queckſilbers mit Schwefelſäure ein Theil dieſer Säure ihren Sauerſtoff verliert, welchen ſie an das Queckſilber abtritt, damit ſchwefelſaures Queckſilberoxyd bildend, mit gleich viel trocknem ſalzſauren Natron vermiſcht, das Ganze bey allmählig verſtärktem Feuer behandelt, ſo erfolgt durch

die gegenſeitige Einwirkung der Stoffe eine Austauſchung der Beſtandtheile derſelben, indem die Schwefelſäure des ſchwefelſauren Queckſilbers an das Natron des ſalzſauren Natrons tritt, deſſen Salzſäure entbindet, deren Waſſerſtoff ſich mit dem Sauerſtoffe des Queckſilberoxydes zu Waſſer verbindet, und ſomit die Entſtehung des Aetzſublimats aus Chlorin und Queckſilber veranlaſst, welche Verbindung durch die angewendete Hitze vom ſchwefelſauren Natron getrennt wird, welches letztere Salz jedoch nicht anders angewendet werden kann, als zur Glasfabrication. Nach der ältern Theorie iſt die Entſtehung des Queckſilberſublimats in dem vorliegenden Falle bloſs das Reſultat der Verwandtſchaften der beiden Grundlagen mit den Säuren.

§. 356.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Aetzſublimats.

Der Aetzſublimat iſt weiſs, durchſcheinend, und wird gewöhnlich in dichten halbkugeligen ſtrahligen Maſſen erhalten. Aus ſeiner Löſung in Waſſer jedoch kryſtalliſirt er in platten vierſeitigen, an den Enden zugeſchärften, an der Luft beſtändigen Kryſtallen. Er hat einen herben, metalliſchen, ätzenden Geſchmack, und wirkt auf den Organismus als das heftigſte Gift. Er erfordert zu ſeiner Löſung 16 Theile kaltes und 2 — 3 Theile ſiedendes Waſſer, ſo wie 4 Theile Alkohol. In der Hitze iſt er flüchtig und daher ſublimirbar. Durch die bekannten Säuren wird er nicht zerſetzt, ſondern nur im Waſſer löslicher gemacht; nur durch Gallusſäure und Hydrothionſäure wird das Queckſilber abgeſchieden, und durch feuerbeſtändige Alkalien und Kalkwaſſer gelbe oder pomeranzenfarbne, von Ammoniak weiſse Niederſchläge hervorgebracht. Durch Licht, arabiſches Gummi, Zucker, Extracte, fette und ätheriſche Oele, Harze und Alkohol wird er zerſetzt und zum Theil in mildes ſalzſaures Queckſilber verwandelt. Nach Davy

besteht er aus 74,8 Queckfilber und 25,2 Chlorin; nach den ältern Angaben hingegen aus 82 Queckfilberoxyd und 18 Salzfäure.

§. 357.

Prüfung des Aetzfublimats auf mögliche Verunreinigungen und Verfälfchungen.

Zu den Verunreinigungen oder Verfälfchungen, welchen der Queckfilberfublimat unterworfen feyn kann, möchten wohl nur die durch milden Queckfilberfublimat und die durch weifsen Arfenik, wenn unfer Präparat ein Gegenftand des Handels war, anzunehmen feyn. Die erftere, die durch milden Queckfilberfublimat, im Falle, wenn ein unrichtiges Verhältnifs bey der Mifchung der angewendeten Materialien genommen wurde, wird fich leicht entdecken laffen, wenn der zum feinften Pulver zerriebene Sublimat beym Schütteln und Erwärmen mit der vier- bis fechsfachen Menge Alkohol einen pulverigen Rückftand hinterläfst, welcher beym Abreiben mit Kalkwaffer fchwärzlich gefärbt wird. Die zweyte Verfälfchung, welche jedoch nur im Fall, dafs der Sublimat im gepülverten Zuftande im Handel vorkommt, *gedacht* werden kann, nemlich die durch weifsen Arfenik, läfst fich entdecken, wenn ein einer folchen Verfälfchung verdächtiger Sublimat im feingepülverten Zuftande wiederholt ebenfalls mit der vier- bis fechsfachen Menge Alkohol fiedend ausgezogen, endlich einen weifsen Rückftand hinterläfst, welcher bey der weitern Prüfung vorzüglich durch die knoblauchartigen Dämpfe beym Erhitzen auf glühenden Kohlen die Gegenwart des Arfeniks zu erkennen giebt.

i) Vom ammoniumhaltigen salzsauren Quecksilberoxyde.

(Weisser Quecksilberniederschlag. Weisser Präcipitat. *Hydrargyrum ammoniato - muriaticum praecipitatum. Hydrargyrum muriaticum praecipitatum. Mercurius praecipitatus albus.*)

§. 358.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das ammoniumhaltige salzsaure Quecksilberoxyd wurde bereits im 13ten Jahrhundert von Lull zu Palma nova und auf Majorka entdeckt. Er bereitete es schon durch Niederschlagung aus einer Mischung aus salpetersaurer Quecksilberauflösung und Salmiak durch Potaschenkaliauflösung.

M. s. hierüber d. *Experiment. nov.* XVI. bey Mangat *Bibliothec. chem. curiosʃ.* S. 835.

1675 beschrieb Lemery zwey Methoden, den weissen Quecksilberniederschlag zu bereiten; nach der einen wurde eine Auflösung von 16 Unzen Quecksilber in Salpetersäure mit 10 Unzen Kochsalz gefällt und der Mischung noch 4 Drachmen Salmiakgeist zugesetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag bestand ausser einem geringen Antheile von gelbem Quecksilberoxyde blofs aus salzsaurem Quecksilberoxydule. Nach der zweyten Methode, die jetzt fast allgemein und schon von Neumann in dem dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts als die bessere anerkannt wurde, wurden gleiche Theile Salmiak und ätzender Quecksilbersublimat in Wasser gelöst und die Auflösung durch Potaschenkaliauflösung gefällt.

M. s. hierüber Nic. Lemery *Cursus chemic.* oder vollkommner Chymist. Dresden 1754. 8. S. 294—504.

1700 verbesserte Kunkel Lull's Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats, dessen verbessertes Verfahren auch späterhin (1770) Wiegleb empfahl.

M. s. Kunkel's *laboratorium chimic.* Hamburg 1738. III. Cap. 4. 219., und Wiegleb's kleine chemische Abhandlungen S. 123—128.

Da man nach dieser Lull-Kunkel-Wiegleb'schen Vorschrift noch immer einen gelben Niederschlag erhielt, da doch eine vollkommene Weisse zum Wesentlichen des weissen Präcipitats gehört, so war man auf mannigfaltige Art bemüht, dieses Präparat zu verbessern. Unter den Chemikern, die sich deshalb bemüheten, war vorzüglich Martius, Westrumb, Hermbstädt, Trommsdorff und Hahnemann.

M. s. hierüber Martius in v. Crell's Annalen 1786. II. 136. Westrumb in v. Crell's chemischen Annal. 1792. I. 152. Hermbstädt in seiner Experimentalchemie III. 1791. 275. §. 1004. Trommsdorff in dessen Journal der Pharmacie, VI. 1. St. S. 125 u. f. und Hahnemann in seinem Apothekerlexicon, II. 2te Abtheil. 13.

Nachdem man auch durch die Bemühungen vorstehender und anderer Chemiker nicht dahin gekommen war, ein zweckmäfsigeres, zur Gewinnung eines *gehörig* weissen Präcipitats stets hinreichendes und sicheres Verfahren auszumitteln, und da man einsehen lernte, dass man beynahe so oft ein anderes Präparat erhielt, als das nach der zweyten Lemery'schen Vorschrift war, so oft man eine andere Vorschrift befolgte, so kehrte man wieder zu dieser zurück, und die Verfasser der *Pharmacopoea borussica* führten es selbst 1799 mit der lobenswürdigen Veränderung auf, dass sie anstatt des Kali kohlenstoffsäuerliches Natron zur Niederschlagung vorschrieben.

M. s. hierüber die *Pharmacopoea borussica* 1799. 106.

1807 stellte auch Bucholz über diesen Gegenstand beleuchtende Versuche an, aus welchen sowohl

erhellt, daſs die Lemery'ſche, von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* verbeſſerte Vorſchrift die zweckmäſsigſte ſey und immer ein gleichförmiges und gut beſchaffenes ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd liefere, als auch aus ihnen ſich die richtige Prüfungsart und Eigenſchaften des ächten Präparats ergeben.

M. ſ. hierüber Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker 1807. S. 53 und 65.

Fourcroy verdanken wir übrigens ſeit dem 8ten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts die genauere Kenntniſs von der Miſchung dieſes Präparats, und von dem, was bey ſeiner Entſtehung vorgeht.

M. ſ. hierüber Fourcroy *Mémoire ſur les phénomènes, que préſente l'ammoniaque avec le nitrate et muriate d. Mercure* etc. in d. *Annales de chimie*, Tom. XIV. S. 54 u. f.

§. 359.

Beſte Bereitungsart des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds.

Um das ammoniumhaltige Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*) zu bereiten, verfährt man am beſten wie folgt: Aetzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd (Chlorinqueckſilber) und ſalzſaures Ammonium, von jedem gleich viel, löſe man in 8 Mahl ſo viel als ſie beide betragen, ſiedendem deſtillirten Waſſer in einem Glaskolben oder Zuckerglaſe auf, filtrire hierauf die Auflöſung und ſetze ihr allmählig unter öfterem Umſchütteln eine filtrirte Auflöſung von einem Theile reinem kohlenſtoffſauren Natron in 3 Theilen deſtillirtem Waſſer ſo lange hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Hierauf ſtelle man alles ruhig zum Abſetzen des Niederſchlags bey Seite, gieſse das überſtehende Flüſſige davon ab und waſche den Rückſtand zu Entfernung alles Salzigen noch 1 bis

2 Mahl mit 12 bis 16 Mahl so viel als er beträgt, kaltem destillirten Wasser aus, sammle ihn nach Abgiessung der letzten Abwaschflüssigkeiten durch Hülfe von etwas destillirtem Wasser auf ein sauberes weisses Filter, trockne den Rückstand, mit Fliesspapier umhüllt, im Schatten und hebe ihn alsdann in einem mit dunkel gefärbtem Papier umhüllten sauberen Glase gegen das Licht und schwefelige Ausdünstungen wohl verwahrt unter seiner Benennung auf. Die von dem Niederschlage abgegossenen, etwas salzsaures Queckfilber enthaltenden Flüssigkeiten müssen sorgfältig an einem Ort ausgegossen werden, wo weder Menschen noch Vieh Schaden dadurch nehmen können. Zwey Pfund ätzendes salzsaures Queckfilberoxyd und zwey Pfund salzsauren Ammonium liefern $2\frac{1}{4}$ Pfund unsers Niederschlags.

§. 360.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ammoniumhaltigen salzsauren Quecksilberoxyds.

Wenn ätzendes salzsaures Queckfilberoxyd und salzsaures Ammonium mit Wasser aufgelöst werden, so treten beide Salze zu einer Tripelverbindung *zusammen*, die sich auch durchs Krystallisiren ausscheiden läfst und sonst Alembrothsalz (*Sal alembroth*), jetzt auch wohl auflösliches ammoniumhaltiges salzsaures Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum solubile*) genannt wird. Wird dieser Auflösung allmählig kohlenstoffsäuerliches Natron hinzugefügt, so entzieht dieses der Tripelverbindung einen Antheil Salzsäure, dieselbe fällt nun unauflöslich dadurch geworden zu Boden und die Salzsäure bildet mit dem Natron salzsaures Natron, und die Kohlenstoffsäure, welche mit dem Natron verbunden war, entweicht zum Theil gasförmig, zum Theil bleibt sie in der Flüssigkeit aufgelöst. Die durch den Verlust von etwas Salzsäure unauflöslich gewordene dreyfache Verbindung wird auch,

ihrer jetzigen Eigenſchaft wegen, unauflösliches ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum inſolubile*) genannt. Wenn der Miſchung nach der Fällung der dreyfachen Verbindung noch etwas eines Alkali, welches einen Antheil ätzendes Alkali enthält, z. B. friſche Potaſchenauflöſung hinzugefügt wird, ſo entzieht dieſes dem Niederſchlage noch einen Antheil Salzſäure und davon wird der Niederſchlag mehr oder weniger gelblich, um ſo mehr, je mehr davon hinzukommt; dieſer Erfolg findet aber nicht Statt, wenn kohlenſtoffſaures Natron der Miſchung im Ueberſchuſs zugeſetzt wird. Die Urſach des Abwaſchens des Niederſchlags bedarf keiner Anführung. Im Schatten muſs unſer Präparat deshalb getrocknet und aufbewahrt werden, damit es nicht durchs Sonnenlicht desoxydirt und daher ſchwarz oder grau werde.

§. 361.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds.

Das ammoniumhaltige ſalzſaure Queckſilberoxyd zeichnet ſich durch folgende Eigenſchaften aus: Es beſitzt eine pulverförmige oder ſchwach zuſammenhängende Beſchaffenheit, eine ſehr weiſse Farbe, iſt mäſsig ſchwer, nur wenig metalliſch ſchmeckend, geruchlos, in Waſſer faſt und in Alkohol ganz unauflöslich. In mäſsig ſtarker Salpeterſäure und Salzſäure iſt es auflöslich. Mit Aetzkali, Baryt oder Kalk und etwas Waſſer zerrieben, wird es zerlegt, gelbes Oxyd ausgeſchieden und Ammonium frey. Mit flüſſigem Aetzammonium geſchüttelt, behält es unverändert ſeine weiſse Farbe. In der Glühhitze in einem Gläschen erhitzt, ſublimirt es unter Entwickelung von Ammonium zu mildem ſalzſauren Queckſilberoxydul. Seine Beſtandtheile ſind Ammonium, Salzſäure und Queckſilberoxyd.

§. 362.

Prüfung des ammoniumhaltigen salzsauren Quecksilberoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Mögliche Verunreinigungen des ammoniumhaltigen Quecksilberoxyds sind folgende: 1) die durch salzsaures Quecksilberoxydul, wenn entweder das Präparat durch Zerlegung einer salpetersauren Quecksilberauflösung mit Kochsalz geradezu oder nach der Kunkel - Wiegleb'schen Art bereitet worden ist; 2) die durch gelbes Quecksilberoxyd.

Die erste Verunreinigung entdeckt sich leicht folgender Maassen. Wird etwas davon mit flüssigem Aetzammonium geschüttelt und entsteht dadurch ein schwarzes Gemisch, so hat man es bloss mit Scheele's mildem salzsauren Quecksilberoxydule zu thun; entsteht aber dadurch nur ein graues Gemisch, so ist es ein Beweis, dass man es mit einem nach der Wiegleb-Kunkel'schen Methode bereiteten Quecksilberniederschlage zu thun hat, der neben dem wahren dreyfachen Quecksilberpräparate noch mildes salzsaures Quecksilber in seiner Mischung hat. Die Verunreinigung durch gelbes Oxyd giebt schon der Augenschein zu erkennen; denn ein gut bereiteter Quecksilberniederschlag ist schön weiss.

Man giebt noch folgende mit unserm Präparate vorgenommen werden sollende Verfälschungen an: die mit Kreide, mit Bleyweiss, mit Wismuth und Kraftmehl. Dieses sind aber Verfälschungen, die sehr in die Augen fallen und leicht zu entdecken sind; und wenn man etwas eines solchen Präparats glühend erhitzt, so bleibt in allen Fällen der beygemischte Stoff mehr oder weniger verwandelt zurück; da das reine Präparat beym Erhitzen keinen Rückstand hinterläfst.

k) Vom ſalzſauren Eiſenoxyde.

(Rothes ſalzſaures Eiſen. *Ferrum muriaticum oxydatum. Ferrum muriaticum rubrum. Sal martis muriaticum.*)

§. 363.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Ohngeachtet ſich über die eigentliche Zeit der Entdeckung und den Entdecker nichts Beſtimmtes ſagen läſst, ſo iſt doch ſo viel gewiſs, daſs es manchem der ältern Chemiker nicht unbekannt geweſen ſeyn mag; wenigſtens kannte der Entdecker der Beſtuſchef'ſchen Nerventinktur im Anfange des 17ten Jahrhunderts ſchon eine Methode, durch viele Umſchweife ein ſalzſaures Eiſenoxyd durch die Sublimation darzuſtellen; auch bediente man ſich dazu des Rückſtandes von den eiſenhaltigen Salmiakblumen. Lange war das Verfahren, es zu gewinnen, theils zu umſtändlich und mühſam, da man es durch den Weg der Sublimation nur ſehr unvollkommen gewann, bis Klaproth bey Gelegenheit der Verbeſſerung der Beſtuſchef'ſchen Nerventinktur 1784 das Verfahren, das ſalzſaure Eiſen durch die Sublimation zu gewinnen, ſehr verbeſſerte, genau angab, und auch in der Folge (1786) es noch zu verbeſſern bemüht war.

M. ſ. h. Selle Beyträge zur Natur- und Arzneywiſſenſchaft, 1. Th. 1782. S. 140. Göttling's Almanach 1784. S. 165 u. f. und Chemiſche Annalen 1786. Bd. I. S. 335.

1799 machten die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* ein Verfahren bekannt, ſalzſaures Eiſenoxyd durch Oxydirung einer ſalzſauren Eiſenauflöſung mit dem vierten Theile Salpeterſäure und Verdunſten bis zur Trockne zu gewinnen.

M. ſ. h. die *Pharmacopoea boruſſica* 1799. S. 141. Artikel: *Spiritus ſulphurico-aethereus martiatus.*

Trommsdorff schrieb 1803 bey Gelegenheit einer Abhandlung über die Bestuschef'sche Nerventinktur folgendes Verfahren vor, auf nassem Wege ein salzsaures Eisenoxyd zu gewinnen: erst sollte ein Theil Eisen durch 4 Theile mäsig starker Salpetersäure vollkommen oxydirt, hierauf das entstandene Oxyd in 4 Theilen starker Salzsäure aufgelöst und bis zur Syrupsconsistenz verdunstet werden.

M. s. h. Trommsdorff's Journal d. Pharmacie, 10. Bd. 2. St. 1803. S. 61 u. 65.

1803 verbesserte Dörfurth das Verfahren, durch Sublimation das salzsaure Eisenoxyd zu gewinnen, sehr, und beschrieb sein ganzes Verfahren auf das vortheilhafteste und deutlichste, bey dessen Anwendung er eine Ausbeute erhielt, die sehr viele Chemiker nicht haben erhalten wollen. Jedoch geht aus der Beschreibung dieses Gegenstandes hervor, dass dieses Verfahren dennoch sehr mühsam und langweilig sey, und nie so vortheilhaft werden könne, als wie das späterhin verbesserte Verfahren der Bereitung dieses Präparats auf nassem Wege.

M. s. h. dessen neues deutsches Apothekerbuch, 1 Abth. 1803. S. 789 u. f.

1803 und 1804 machte Grindel seine Erfahrungen über die Gewinnung des salzsauren Eisenoxyds sowohl auf nassem als trocknem Wege bekannt, aus denen sich ebenfalls ergiebt, 1) wie wenig Ausbeute das Sublimationsverfahren liefere, und dass dabey das salzsaure Eisenoxyd mehrere Zerlegungen und Theilungen seiner Bestandtheile erleide, und daher vielerley Produkte liefere; 2) dass das Verfahren, welches die *Pharmacopoea borussica* zur Gewinnung des salzsauren Eisenoxyds vorschreibt, vortheilhafter sey.

M. s. h. dessen russisches Jahrbuch der Pharmacie f. 1805. S. 110 — 123, und 1804. S. 68 u. f.

1807 machte auch Gehlen Klaproth's Bereitung der essigsauren Eisentinktur, die sich auf die Darstellung eines flüssigen höchst oxydirten salzsauren Eisens gründete, wobey die Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* zum Grunde lag, bekannt. Roloff benutzte diese Angabe zu einer Vorschrift, trocknes salzsaures Eisenoxyd durch den Weg der Verdunstung zu erlangen, und beschrieb dieses Verfahren sehr genau, das auch Bucholz noch bestimmter zu machen suchte: welche Verfahrungsart die mühselige, zeitraubende und verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute bringende Bereitungsart des salzsauren Eisenoxyds durch den Weg der Sublimation, nach dem Zeugnisse der einsichtsvollsten Chemiker, ganz entbehrlich gemacht hat, und deshalb unten aufgeführt worden ist.

M. s. h. d. Berlinische Jahrbuch f. die Pharmacie u. s. w. für 1803. S. 253 u. f., und für 1804. S. 252 u. f., und für 1806. S. 175.

§. 364.

Beste Bereitungsart des salzsauren Eisenoxyds.

Zur Gewinnung des salzsauren Eisenoxyds (*Ferrum muriaticum oxydatum*) verfährt man am besten folgender Maafsen: Man gebe 1 Unze reine kupferfreye Eisenfeile in ein Mixturglas, welches von den darin zu behandelnden Materien nur bis zum sechsten, höchstens vierten Theil angefüllt wird, übergiefse sie mit 6 Unzen Salzsäure von der oben angegebenen Beschaffenheit (Eigenschwere 1,140 bis 1,175), befördere die Auflösung durch etwas Erwärmung, und sollte sich dabey nicht alles Eisen auflösen lassen, welches man erkennt, wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln, und noch Eisen unaufgelöst ist, so gebe man nach Maafsgabe des Rückstandes noch ½ Unze bis 1 Unze Salzsäure hinzu, und verfahre wie vorhin. Ist die Auflösung geschehen, so setze man derselben noch 2 Unzen Salzsäure hinzu, bringe das Ganze zum Sieden, füge hierauf tropfenweise

reine Salpeterſäure von 1,200 Eigenſchwere hinzu, ſo lange noch ein bemerkbares Aufwallen beym Hinzufügen neuer Säure erfolgt, und bis die Flüſſigkeit vollkommen geſättigt, braunroth ausſieht, wozu höchſtens anderthalb Unzen der angegebenen Salpeterſäure erforderlich ſeyn werden. Die erhaltene Auflöſung wird nun in einer Porcellanſchale anfangs bey etwas lebhafter Wärme verdunſtet, bis ſie ungefähr zur Hälfte oder bis zu dem Punkte verdunſtet worden iſt, wobey ſie beynahe Syrupsconſtenz hat. Jetzt ſetze man die Verdunſtung unter Umrühren mit einem Porcellanſpatel bey ſehr gemäſsigtem Feuer fort, wobey die Flüſſigkeit nicht ſieden, ſondern nur mäſsig dampfen darf, nehme von Zeit zu Zeit einen Tropfen heraus, und laſſe ihn auf einen möglichſt kalten, dicken trocknen Körper, z. B. auf einen umgekehrten Serpentin- oder Porcellanmörſer fallen, und berühre jedesmahl den Tropfen nach ein Paar Augenblicken mit einem kalten Körper; gerinnt ſolcher zu einer gleichförmigen feſten Maſſe, ſo entferne man ſchnell das Gefäſs mit der übrigen Maſſe vom Feuer, rühre ſie entfernt von demſelben bis zum Erhärten, worauf man ſie ſchnell noch warm in ein erwärmtes, trocknes, mit einem wohl paſſenden *Glasſtöpſel* verſehenes Glas füllt, und unter dem angegebenen Namen aufhebt. Das Produkt der Arbeit wird gegen 3 Unzen und 2 Drachmen betragen.

§. 365.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalzſauren Eiſenoxyds.

Wenn eine Auflöſung von ſalzſaurem Eiſenoxydule, deren Entſtehungsart §. 18. erklärt worden iſt, in der Siedhitze mit Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt die vollkommene Oxydation des Eiſenoxyduls folgender Maaſsen: Die Salzſäure zerlegt die Salpeterſäure bey jener Temperatur, indem ſie ihr einen An-

theil Sauerstoff entzieht, und Chlorin (oxydirte Salzsäure) bildet, das sich in gleichem Momente mit dem Eisenoxyd verbindet, welche Verbindung im feuchten Zustande durch Wasserzerlegung in vollkommnes salzsaures Eisenoxyd verwandelt wird, während dessen die desoxydirte Salpetersäure als Salpetergas entweicht, und das sich dabey zeigende Aufwallen hervorbringt. Wegen dieses Aufwallens muss die Zumischung der Salpetersäure allmählig, und die Arbeit in sehr geräumigen Gefässen vorgenommen werden; weil sonst leicht die Mischung aus dem Gefässe laufen, und dadurch verloren gehn könnte. Der Zusatz eines Antheils Salzsäure zu der schon bewirkten Eisenauflösung muss deshalb Statt finden, damit sowohl die Zerlegung der Salpetersäure kräftiger geschehe, als auch das entstandene Eisenoxyd hinreichende Salzsäure finde, um aufgelöst zu bleiben, welches der Fall ohne dies nicht seyn würde, weil das Eisenoxyd mehr Säure zur Auflösung bedarf als das Eisenoxydul. Das Verdunsten der Flüssigkeit muss gegen das Ende der Arbeit deshalb so behutsam geschehen, weil bey einem stärkern Erhitzen schon 1 Theil des salzsauren Eisenoxyds zerlegt würde, wenn selbst die Masse noch vollkommen flüssig erscheint. Da dieses Salz so leichtflüssig ist, und da man den grössten Theil des Salzes durch Verjagung eines zur Mischung gehörigen Antheils Salzsäure zerstören und im Wasser unauflöslich machen würde, wenn man die Verdunstung der Masse auf dem Feuer bis zur Trockne bringen wollte, so muss man den Zeitpunkt der Vollendung der Arbeit durch das schnelle Erkalten von etwas der Flüssigkeit bestimmen. Das Berühren der zum Erkalten herausgenommenen Salzmasse mit einem kalten Körper ist deshalb nöthig, damit sie dadurch zum schnellen Erstarren gebracht werde, welches der Fall ohne dies weit langsamer ist, und bey feuchter Luft oft gar nicht erfolgt, weil es vor dem Erstarren schon wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und zerfliesslich wird. Auch würde

während der Zeit des ſelbſt erfolgenden Erſtarrens die Verdunſtung der übrigen Salzmaſſe ſchon ſo weit vorgerückt ſeyn, daſs ein Theil derſelben zerſtört worden wäre. Ueberſchüſſige Salpeterſäure darf deshalb der Miſchung nicht zugeſetzt werden, weil dieſe zu ihrer Verflüchtigung ein Feuer braucht, wobey ein Theil des ſalzſauren Eiſenoxyds ohnfehlbar zerſtört werden würde. Das Gelungenſeyn der Arbeit überhaupt erſieht man daran, wenn die trockne Salzmaſſe ſich bis auf ein Geringes vollkommen wieder auflöſt. Das Verdunſten des ſalzſauren Eiſenoxyds muſs deshalb in einem porcellanenen, und nicht in einem eiſernen Abrauchegeſchirr vorgenommen werden, weil im letztern Falle durch Vertheilung des Sauerſtoffs das Eiſenoxyd zum Eiſenoxydule zurückgeführt werden würde.

§. 368.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalzſauren Eiſenoxyds.

Das ſalzſaure Eiſenoxyd hat eine dunkelrothbraune Farbe, iſt ſchwer kryſtalliſirbar; kryſtalliſirt jedoch in nadelförmigen Kryſtallen, wenn eine concentrirte Auflöſung ſtarker Kälte ausgeſetzt wird. Es ſchmeckt ſehr herbe und zuſammenziehend, und zerflieſst ſehr leicht an der Luft. Wird dieſe Auflöſung mit vielem Waſſer verdünnt, ſo findet eine Zerlegung des ſalzſauren Eiſenoxyds durch Theilung Statt, und es fällt ſalzſaures Eiſen mit Ueberſchuſs an Oxyd zu Boden, und anderes mit Ueberſchuſs an Säure bleibt aufgelöſt. Wird eine Auflöſung davon der Siedhitze ausgeſetzt, ſo entweicht ein Theil Säure, und es fällt ſalzſaures Eiſenoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd zu Boden. Es iſt auch leicht in Alkohol und Schwefeläther auflöslich. In verſchloſſenen Gefäſsen erhitzt, erleidet es eine theilweiſe Zerlegung: ein Theil Salzſäure mehr oder weniger mit Eiſenoxyd geſchwängert, entweicht, ein Theil Oxyd in verſchiedenen Verhältniſſen mit Salzſäure verbunden, ſublimirt

zu verſchieden beſchaffenen Sublimaten (chloriniges und Chlorineiſen), und ein Theil Salzſäure bleibt mit dem gröſsten Theile Eiſenoxyd am Boden liegen.

Durch das Zerfließen entſteht das ſogenannte rothe Eiſenöl (*Ol. martis*) und durchs Erhitzen der Eiſenſublimat (ſublimirtes ſalzſaures Eiſenoxyd, Chlorineiſen).

§. 367.

Prüfung des ſalzſauren Eiſenoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen oder Verfälſchungen, denen das ſalzſaure Eiſenoxyd ausgeſetzt ſeyn könnte, ſind folgende: 1) die durch unauflösliches ſalzſaures Eiſenoxyd, wenn das Präparat durch zu weit fortgeſetztes Verdunſten erhalten wurde; 2) die, wenn anſtatt eines ſalzſauren Eiſenoxyds nur ein ſalzſaures Eiſenoxydul vorräthig gehalten wird; 3) die durch Kupfer, wenn zur Bereitung unſers Präparats ein kupferhaltiges Eiſen angewendet worden iſt. Die erſte Verunreinigung zeigt ſich, wenn beym Auflöſen in Waſſer ein ſtarker Rückſtand bleibt. Die zweyte Verunreinigung oder Verfälſchung entdeckt die gelbbraune Farbe, und die dritte ein blanker Eiſenſtab, der, in eine Auflöſung davon geſteckt, wenn Kupfer zugegen iſt, damit überzogen wird.

1) Vom ſalzſauren Spieſsglanzoxydule.

(Chlorinſpieſsglanz.)

(Salzſaure Spieſsglanzflüſſigkeit. Spieſsglanzbutter. Spieſsglanzöl. *Stibium muriaticum oxydulatum. Liquor Stibii muriatici. Butyrum antimonii. Oleum antimonii.*)

§. 368.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der Erfinder des ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls ſcheint Baſilius Valentinus im 15ten Jahrhundert geweſen zu ſeyn. Er gewann es ſowohl durch trockne Deſtillation gleicher Theile ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyds und Schwefelſpieſsglanzes, wobey durch Austauſchung der Beſtandtheile auſser unſerm Präparate ein Zinnober (Spieſsglanzzinnober) entſtand; als auch durch Deſtillation des Schwefelſpieſsglanzes mit Kochſalz, Töpferthon oder durch Auflöſung des Spieſsglanzglaſes in Salzſäure, und nannte es Spieſsglanzöl.

M. ſ. d. Schrift: Triumphwagen des Antimoniums *S. 155.*; ſ. ebendaſelbſt S. 153., und deſſen letztes Teſtament, Theil IV. S. 280.

1651 erkannte Glauber ſowohl die Natur des aus ätzendem ſalzſauren Queckſilberoxyde und Schwefelſpieſsglanz gewonnenen ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls, als er es durch Auflöſung der Spieſsglanzblumen in Salzſäure und durch Deſtillation von Spieſsglanzglas, Kochſalz und Vitriol zu bereiten wuſste.

M. ſ. hierüber d. Schrift: *Furn. philoſophic.* Theil I. S. 56 u. 57.; ſ. ebendaſ. S. 57 u. 58., u. a. a. O. Th. II. Cap. LXII. S. 124. 125.

Auch Becher folgte 1682 der Methode Glauber's, ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul ohne Anwen-

dung von Sublimat zu bereiten, und schrieb dazu vor, 1 Theil Spiesglanzglas, 2 Theile Kochsalz und 4 Theile roth calcinirten Vitriol oder Alaun mit einander zu destilliren.

M. s. hierüber d. chemischen Rosengarten u. s. f. Frankfurt 1682. 2.

Der Vorschrift des Basilius Valentinus, das salzsaure Spiesglanzoxyd mit Sublimat und Schwefelspiesglanz zu bereiten, folgten sehr viele ältere und neuere Chemiker und Pharmacopöen: doch veränderten sie das Mischungsverhältniss in sehr mannigfaltigen Verhältnissen. Man kann sich hiervon sehr leicht durchs Nachschlagen in letztern überzeugen. Jedoch da man immer mehr fühlte, wie gefährlich, und zum Theil schwierig diese Bereitungsart war, bey welcher man das Präparat ganz dickflüssig erhielt, so dass es nicht selten die Gefäfse verstopfte, so war man bemüht, bessere Methoden, dieses Präparat darzustellen, auszumitteln, übersah jedoch dabey die ältere bessere ganz. So schrieb unter andern Baumé 1773 vor, solches durch Destillation eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelspiesglanz, 2 Theilen Kochsalz und 3 bis 4 Theilen weiss oder roth calcinirtem Vitriol zu bereiten.

M. s. hierüber d. *Chimie experimentale et raisonnée.* à Paris, 8. Th. II. S. 494.

Stahl lehrte in dem dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, dieses Präparat durch Destillation von 1 Theil Schwefelspiesglanz, 2 bis 3 Theilen Kochsalz und 1 bis 2 Theilen Vitriol darzustellen.

M. s. hierüber d. Schr. von den Salzen §. 25.

Gmelin schrieb dazu 1781 vor, 1 Unze Schwefelspiesglanz, 2 Unzen Kochsalz und $9\frac{1}{2}$ Drachmen mit $1\frac{1}{2}$ Unze Wasser verdünntes Vitriolöl mit einander zu destilliren.

M. f. hierüber Gmelin's Einleitung in die Pharmacie, S. 101.; f. d. Sammlungen vermifchter Abhandlungen jetzt lebender Scheidekünftler, Hamburg, 1781. S. 109.

Dehne, der über die Methode unter Anwendung mit Schwefelfpiefsglanz 1780 viele Verfuche angeftellt hatte, fand fie fehr vortheilhaft, und gab mehrere Verfahrungsarten davon an.

M. f. hierüber v. Crell's chemifches Journal, III. 1780. 117—132.

Mehrere Andere befchäftigten fich noch, diefes Verfahren mit Anwendung des Schwefelfpiefsglanzes zu verbeffern und völlig praktifch zu machen, allein vergeblich; denn in der Folge fah man immer mehr ein, dafs es nie vortheilhaft werden könne, fo wenig wie die verfchiedenen Verfahrungsarten unter Anwendung des Spiefsglanzmetalls, welches auch von einigen Chemikern vorgefchlagen worden war; und nun kehrte man allmählig zu einem von Glauber und Becher früher angegebenen Verfahren mit Anwendung des oxydulirten Spiefsglanzes zurück.

So fchrieb Dollfufs nun 1780 vor, 4½ Loth Spiefsglanzafche, 16 Loth Kochfalz, 12 Loth Vitriolöl mit 8 Loth Waffer verdünnt zu deftilliren, um ein gefättigtes falzfaures Spiefsglanzoxydul zu gewinnen.

M. f. hierüber d. pharmaceutifche Erfahrungen S. 19.

1789 fchrieb Göttling anftatt der Spiefsglanzafche fein gepülvertes Spiefsglanzglas auf gleiche von Dollfufs angegebene Weife zu behandeln vor.

M. f. hierüber d. praktifche Vortheile und Verbefferungen chemifch-pharmaceut. Operationen, 1. Th. 1789. S. 201.

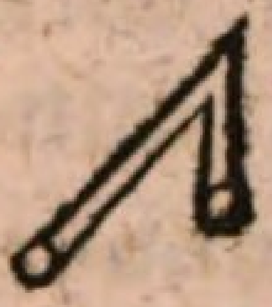
1799 fchrieben auch die Herausgeber der *Pharmacopoea boruffica* ein Verfahren vor, das dem Dollfufs-Göttling'fchen fich näherte; nur fchrieben fie dazu

dazu ein anderes Spieſsglanzoxydul anzuwenden vor, nämlich das braune Spieſsglanzoxydulat. Dieſe Verfahrungsart ſcheint bis jetzt die beſſere zu ſeyn.

M. ſ. hierüber d. *Pharmacopoea boruſſica* S. 117.

§. 369.

Beſte Bereitungsart des flüſſigen ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls.

Das flüſſige ſalzſaure Spieſsglanzoxydul (*Liquor ſtibii muriatici oxydati*) wird am beſten dargeſtellt wie folgt: Man nehme fein gepülvertes, braunes, halbverglaſtes Spieſsglanzoxydul, oder in deſſen Ermangelung verglaſtes Spieſsglanzoxydul oder Spieſsglanzaſche 2 Theile, trocknes ſalzſaures Natron 6 Theile, vermenge beides genau, und gebe es in eine Tubularetorte, oder in deren Ermangelung in eine andere gewöhnliche Retorte, die von den darin zu behandelnden Stoffen nur halb gefüllt wird, gieſse hierauf durch den Tubulus, oder falls man eine gewöhnliche Retorte anwenden muſs, vermittelſt eines gekrümmten Trichters durch den Hals derſelben, ein erkaltetes Gemiſch aus $4\frac{3}{4}$ Theilen concentrirter Schwefelſäure und 2 Theilen Waſſer hinzu, kütte eine geräumige Vorlage mit einem Kütt aus Gyps, Mehl und Mehlkleiſter wohl an, ſo daſs aber ein  förmig gekrümmtes dünnes Glasröhrchen zum Auswege für die durch die Wärme ausgedehnt werdende Luft der Gefäſse dazwiſchen geküttet wird, deſſen längerer Schenkel in ein Glas geleitet werden kann. Nachdem auch der Tubulus wohl verküttet worden, und der Kütt angetrocknet iſt, bewirke man die Deſtillation bey mäſsigem, zuletzt lebhaft verſtärktem Feuer aus dem Sandbade, und fahre damit ſo lange fort, als noch Tropfen oder etwas Dickliches, wie es zuletzt der Fall oft iſt, übergehet. Nach beendigter Deſtillation hebe man das Deſtillat in Glasflaſchen mit

wohl eingeriebenen Glasstöpseln unter seinem Namen auf. Der Rückstand muss als unbrauchbar weggeworfen werden.

§. 370.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des flüssigen salzsauren Spiessglanzoxyduls.

Wenn das obige Gemisch bey gehöriger Wärme mit einander in Berührung gesetzt wird, so tritt die Schwefelsäure an das Natron des salzsauren Natrons zum schwefelsauren Natron, und die dadurch entwickelte Salzsäure tritt an das Spiessglanzoxydul, dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffe der Salzsäure zu Wasser verbindet, und das dadurch frey gewordene Chlorin vereinigt sich nun mit dem desoxydirten Spiessglanze zum Chlorinspiessglanz (Spiessglanzbutter), welches durch die angewendete Hitze destillirt und vom rückständigen schwefelsauren Natron und andern Stoffen getrennt wird; ausserdem enthält der Rückstand noch geringe Antheile von Spiessglanzoxydule mit einem Hinterhalte von Salzsäure. Enthält das angewendete Spiessglanzoxdul Schwefel, wie das der Fall bey *allen* drey angeführten Substanzen ist, so entsteht auch Hydrothionsäure oder Schwefelwasserstoffgas, das beym Erhitzen gasförmig entweicht. Wollte man die Schwefelsäure gar nicht mit Wasser verdünnen, so würde das salzsaure Spiessglanzoxydul ganz dickflüssig übergehn und oft selbst das Gefäss verstopfen, wie dieses der Fall bey den ältern Verfahrungsarten mit Sublimat war.

§. 371.

Beschreibung der Eigenschaften des flüssigen salzsauren Spiessglanzoxyduls (Chlorinspiessglanz.)

Das flüssige salzsaure Spiessglanzoxydul bildet eine wasserhelle dickliche und an der Luft weisse Dämpfe

ausstoſsende Flüſsigkeit, die äuſserst freſsend und ätzend iſt, beym Vermiſchen mit deſtillirtem Waſser reichlich einen weiſsen Niederſchlag fallen läſst, den man ſonſt Algarothpulver nannte und der ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul iſt. Zink und Eiſen ſondern daraus ſchwarzes Spieſsglanzoxydul aus. Durchs Erhitzen mit Salpeterſäure wird daraus unter Entwicklung ſalpetrigſaurer Dämpfe ein höchſt oxydirtes Spieſsglanzoxyd, das man ſonſt, auf dieſe Art erhalten, mineraliſchen Bezoar (*Bezoar minerale*) nannte. Mit Waſser zerlegt und hydrothionſaures Waſser zugemiſcht, entſteht rothbraunes hydrothionſaures Spieſsglanzoxydul. Nach J. Davy beſteht das Chlorinſpieſsglanz (Spieſsglanzbutter) aus 60,42 Spieſsglanzmetall und 39,58 Chlorin.

§. 372.

Prüfung des flüſsigen Spieſsglanzoxyduls (Chlorinſpieſsglanz) auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Das ſalzſaure Spieſsglanzoxydul dürfte wohl keiner andern Verunreinigung ausgeſetzt ſeyn, als der durch einen Ueberſchuſs an Salzſäure und an Waſser. Erſteres läſst ſich entdecken, wenn beym Tröpfeln von etwas eines ſolchen flüſsigen Spieſsglanzoxyduls zu Waſser kein bedeutender oder gar kein Niederſchlag entſteht und ein hervorſtechender Geruch von Salzſäure Statt findet; die zweyte entdeckt der Mangel der dampfenden Beſchaffenheit.

m) Vom salzsauren Spiessglanzoxydule mit Ueberschuss an Oxydul.

(Chloriniges Spiessglanz.)

(Algarothpulver. Lebensmerkur. *Stibium muriaticum oxydulatum oxydulo excedente. Pulvis Algarothi. Mercurius vitae.*)

§. 373.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Oxydul wurde fast gleichzeitig von Algarothi und Paracelsus im 16ten Jahrhundert entdeckt und zum medicinischen Gebrauche angewendet. Jener nannte es englisches Pulver (*Pulvis anglicus*), dieser Lebensmerkur (*Mercurius vitae*), und in der Folge wurde es nach seinem Haupterfinder Algarothpulver genannt. Sie gewannen es durch Zerlegung der aus ätzendem salzsauren Quecksilberoxyde und Schwefelspiessglanze bereiteten, sogenannten Spiessglanzbutter, mit Wasser.

M. s. h. Lancelotti brennenden Salamander, L. III. C. 29. p. m. 172. Löb. 1697.; s. *Archidoxa*, mit allem Fleiss über alle andere Exemplare corrigirt, ergänzt und mit neuen *annotationibus* erklärt. Strasburg 1574. 8. S. 161.

1778 lehrte Scheele eine vortheilhaftere Bereitung des Algarothpulvers, indem er 1 Pfund durchs Verpuffen eines Theils Schwefelspiessglanz mit $1\frac{1}{2}$ Pfund Salpeter gewonnene Spiessglanzleber mit einer Mischung von 15 Unzen Vitriolöl, 3 Pfund Wasser und 15 Unzen Kochsalz zu digeriren, die dadurch erhaltene Auflösung mit Wasser zu zerlegen und den Niederschlag abzuscheiden, vorschrieb.

M. s. h. die Abhandlungen der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften von 1778, ingleichen die neuesten Entdeckun-

gen in der Chemie von Crell, und Scheele's chymische und physische Werke von Hermbstädt, 1793. 2. Band. S. 171—175.

Hahnemann änderte dieses Verfahren Scheele's zu zwey verschiedenen Mahlen, 1784 und 1795, ab, und empfahl dazu die Spiessglanzasche anzuwenden, und nach seiner letzten verbesserten Vorschrift 1 Theil von letzterem, 4 Theile Kochsalz, 3 Theile Vitriolöl und 2 Theile Wasser mit einander zu digeriren und die Auflösung mit Wasser zu zerlegen.

M. s. h. Hahnemann's Anmerkungen zu Demachy Laborant, II. Leipzig 1784. S. 119.; ferner dessen Apothekerlexicon, II. 2. Abth. S. 253.

Ein letzterem ähnliches Verfahren beschrieb Bucholz 1806 unter Anwendung vom Liquorrückstande, und gleichzeitig zeigte er auch ein Verfahren an, durch gleiche Behandlung des Schwefelspiessglanzes mit Kochsalz und Liquorrückstand ein Algarothpulver zu bereiten.

M. s. h. dessen Almanach für Scheidekünstler und Apotheker 1806. S. 209 u. f.

Obschon bereits Lemery im Anfange des 18ten Jahrhunderts den Salzsäuregehalt im Algarothpulver kannte, so entdeckte doch erst Thenard 1800 seine wahre Natur und zeigte, dass es ein salzsaures Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Oxydul sey. Nach Davy's Ansicht hingegen ist es eine Verbindung von Chlorin und Spiessglanz mit Ueberschuss des letztern.

M. s. h. Lemery *traité de l'antimoine.* à Paris 1707. 12. und übersetzt unter dem Titel: N. Lemery neue curiose Geheimnisse des Antimoniums durch Johann Andreas Mahler. Dresden 1709. 8.

§. 374.

Beste Bereitungsart des salzsauren Spiessglanzoxyduls mit Ueberschuss an Oxydul (chlorinitiges Spiessglanz.)

Um das salzsaure Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Oxydul (*Stibium muriaticum oxydulatum oxydulo excedente*) zu bereiten, verfährt man am besten folgender Maassen: 1 Theil feingepülverte Spiessglanzasche, oder in Ermangelung dieser, wenn man billig gutes Spiessglanzglas kaufen kann, eben so viel von diesem im feingepülverten Zustande, vermische man mit 3⅕ Theile gepülvertem Kochsalze, schütte das Gemenge in einen nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materien gefüllt werdenden Glaskolben, und übergiesse es mit einer noch warmen Mischung aus 2½ Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,850 Eigenschwere und 2 Theilen Wasser. Das Ganze setze man in einem Sandbade in Digestion, wobey die Mischung bis nahe ans Sieden erhitzt wird, und erhalte es darin 8 bis 12 Stunden. Jetzt setze man allmählig zur nöthigen Verdünnung so viel heisses destillirtes Wasser hinzu, bis der jedes Mahl entstehende Niederschlag durchs Umschütteln nur mit Schwierigkeit wieder aufgelöst wird, lasse hierauf die Mischung etwas abkühlen, das noch rückständige grobe Pulverige absetzen, und filtrire sie durch dichte Leinwand. Ist auf diese Art die Auflösung völlig abgeklärt worden, so füge man derselben in einem geräumigen Glasgefässe allmählig so viel heisses destillirtes Wasser hinzu, bis in einer kleinen Portion von der Mischung abfiltrirten Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr bewirkt wird. Nach so beendigter Niederschlagung sondere man so geschwind es seyn kann, den Niederschlag durch ein sauberes Filter oder linnenes Tuch von der Flüssigkeit ab, wasche solchen, wenn vorher möglichst alle Flüssigkeit abgetröpfelt ist, mit ohngefähr 6 bis 8 Mahl so viel als er beträgt, destillirtem Wasser aus, gebe ihn auf das vorige

Tuch zurück, und nachdem alle Flüssigkeit möglichst abgelaufen ist, so vertheile man den Niederschlag zur möglichst schnellen Einsaugung der Flüssigkeit auf sauberen Fliesspapier, wechsele dieses oft, trockne ihn hierauf im Schatten und hebe ihn unter seinem Namen vor Licht und schwefeliger Ausdünstung gesichert auf. Aus der abgegossenen Flüssigkeit läſst sich noch durch hindurchströmende gasförmige Hydrothionsäure ein Antheil Mineralkermes aussondern.

Sollte ein bedeutender Rückstand von Spieſsglanzoxydul geblieben seyn, so kann man solchen nach Maaſsgabe seiner Menge mit dem vierten oder dritten Theile der angeführten Materialien nochmahls wie vorhin bearbeiten.

Das Resultat der Arbeit sind gewöhnlich 7 bis 8 Theile von 16 Theilen des angewendeten unreinen Spieſsglanzoxyduls an salzsaurem Spieſsglanzoxydul mit Ueberschuſs an Oxydul.

Sollte man viel Liquorrückstand haben, so kann man auch diesen zu obiger Arbeit anwenden, davon die Hälfte mehr als concentrirte Schwefelsäure nehmen, nur 1 Theil Wasser damit vermischen, solchen vor der Zumischung zu den übrigen Stoffen filtriren, und hierauf wie vorhin verfahren.

Auch noch auf folgende Art läſst sich bey einem richtigen Verfahren ein salzsaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberschuſs an Oxydul, welches besonders zur Gewinnung eines Spieſsglanzoxyduls zum Brechweinstein wohl zu gebrauchen ist, gewinnen: Man vermische 2 Theile sehr fein gepülvertes Schwefelspieſsglanz mit $4\frac{1}{2}$ Theil gepülvertem Kochsalze, gebe das Gemenge in einen sehr geräumigen Glaskolben, der von der darin zu behandelnden Mischung nur zu $\frac{1}{3}$ und höchstens zur Hälfte angefüllt wird, gieſse hierauf ein filtrirtes Gemisch aus $5\frac{1}{2}$ Theil Liquorrückstande und $1\frac{1}{2}$ Theil Wasser hinzu und digerire alles 12 bis 16 Stunden bey einer Temperatur, die nahe ans Sieden und mitunter zum Sieden steigt;

worauf man die Flüssigkeit zur Reinigung und Abscheidung des salzsauren Spiesglanzoxyduls wie vorhin behandelt. Das Produkt der Arbeit wird ein Drittheil bis die Hälfte des angewendeten Schwefelspiesglanzes betragen.

§. 376.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des salzsauren Spiesglanzoxyduls mit Ueberschuss an Oxydul.

Wenn salzsaures Natron, Schwefelsäure, ein Spiesglanzoxyd, als: Spiesglanzasche, Spiesglanzglas (§. 130.) und Wasser in dem angeführten Verhältnisse bey gehöriger Hitze in Berührung gesetzt werden, so findet folgender Erfolg Statt: Die Schwefelsäure tritt an das Natron des salzsauren Natrons und vereinigt sich damit zum schwefelsauren Natron (Glaubersalz); die dadurch ausgeschiedene Salzsäure wirkt auf das damit in Berührung gesetzte Spiesglanzoxydul, damit salzsaures Spiesglanzoxydul mit Ueberschuss an Salzsäure bildend. Wird diese Auflösung im gereinigten Zustande mit einer hinreichenden Menge Wasser vermischt, so erfolgt eine Zerlegung derselben und es wird salzsaures *Spiesglanzoxydul* mit Ueberschuss an Oxydul ausgeschieden, und in der Flüssigkeit bleibt ein Antheil salzsaures Spiesglanzoxydul mit Ueberschuss an Säure, zugleich das entstandene schwefelsaure Natron und bisweilen etwas unzerlegtes salzsaures Natron aufgelöst. Wird zu der Mischung zu viel Wasser gesetzt, so löst sich ein grösserer oder geringerer Antheil des Niederschlags wieder im Wasser auf, daher sowohl das Vermischen der Auflösung mit dem Wasser behutsam veranstaltet, als auch das Wasser zu der Auflösung allmählig gemischt und der Niederschlag möglichst schnell von dem Flüssigen entfernt werden muss.

Da die angewendeten Spiesglanzoxydule immer noch einen Antheil Schwefelspiesglanz enthalten

(§. 130.), so entsteht durch die Einwirkung desselben unter Vermittelung der Salzsäure in der Hitze eine Zerlegung eines Antheils Wassers und Bildung von Hydrothionsäure oder Schwefelwasserstoffgas, die, wenn freye Säure genug gegenwärtig ist und mit der Hitze lange genug angehalten wird, gasförmig entweicht; gegentheils bleibt sie in der Flüssigkeit und giebt Veranlassung zur Bildung eines Antheils Mineralkermes (hydrothionsaures Spiessglanzoxydul), der beym Verdünnen der Auflösung mit Wasser den weissen Niederschlag verunreinigt; weshalb die Absonderung des weissen Niederschlags von der einen Antheil Hydrothionsäure enthaltenden Flüssigkeit ebenfalls schnell bewirkt werden muss. Die Absonderung eines Antheils hydrothionsauren Spiessglanzoxyduls aus der vom Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit durch Hydrothionsäure, beruht auf der einfachen Anziehung der Hydrothionsäure durch das aufgelöste Spiessglanzoxydul, wenn sich dieses in einer sehr mit Wasser verdünnten Salzsäure aufgelöst befindet, gegentheils zerlegt die concentrirte Salzsäure besonders in der Wärme das hydrothionsaure Spiessglanzoxyd, wobey die Hydrothionsäure gasförmig entweicht und salzsaures Spiessglanzoxydul entsteht. Entfernt vom Lichte und schwefeligen Dämpfen muss dieses Präparat deshalb getrocknet und aufbewahrt werden, damit es nicht dadurch seine schöne weisse Farbe verliere. Getrocknet muss es deshalb auf oft erneuertem Fliesspapier werden, damit möglichst alle Flüssigkeit und dadurch anhängende Salzigkeit davon entfernt werde, weil wegen der nicht gänzlichen Unauflöslichkeit desselben im Wasser die völlige Aussüsung nicht ohne grossen Verlust durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser bewirkt werden kann. Ein zu starkes bis zum Sieden steigendes anhaltendes Erhitzen des Ganzen ist deshalb zu vermeiden, weil sich dabey von der Auflösung des salzsauren Spiessglanzoxyduls leicht ein bedeutender Antheil verflüchtigt, welchem man jedoch einiger Maassen durch

Anfügung eines Helms und Vorlage begegnen kann. Verdünnt muſs die Miſchung vor dem Filtriren deshalb werden, damit ſie nicht beym Filtriren das Filtrirpapier oder Linnen zerfreſſe. Der Vorgang bey der Anwendung des Liquorrückſtandes und des Schwefelſpieſsglanzes iſt im Weſentlichen übereinſtimmend mit dem ſchon erklärten, nur daſs hier ſich die geiſtigen Rückſtände und die ſchwefelige Säure des Rückſtandes verflüchtigen und durch die Einwirkung des Schwefelſpieſsglanzes auf das Waſſer durch Beyhülfe der Salzſäure eine weit gröſsere Menge Hydrothionſäure entwickelt wird: Antheile des Schwefels und des Spieſsglanzmetalls entziehn nämlich Antheilen Waſſer durch Beyhülfe der Salzſäure einen Antheil Sauerſtoff, und werden dadurch in Spieſsglanzoxydul und ſchwefelige Säure oder Schwefelſäure verwandelt, und der frey gewordene Waſſerſtoff des Waſſers tritt mit einem andern Antheile Schwefel zum Schwefelwaſſerſtoff oder Hydrothionſäure zuſammen, die gasförmig entweicht, während deſſen ein Theil Salzſäure ſich mit dem gebildeten Spieſsglanzoxydule vereinigt. Da auch die Flüſſigkeit einen Antheil Hydrothionſäure ſelbſt beym Sieden aufgelöſt behält, ſo giebt dieſes beym Vermiſchen der Auflöſung mit *kaltem* Waſſer eine noch ſtärkere Veranlaſſung zur Bildung von hydrothionſaurem Spieſsglanzoxydule, und um ſo mehr, je länger der Niederſchlag mit der hydrothionſäurehaltigen Flüſſigkeit in Berührung bleibt. Bey letzterer Arbeit erhält man gemeiniglich auch neben unverändertem Schwefelſpieſsglanze, welcher übrig bleibt, wenn nicht Salzſäure genug damit in Berührung kam und die Arbeit nicht lange genug fortgeſetzt wurde, einen grauen Schwefel mit etwas Spieſsglanzmetall als Rückſtand.

§. 377.

Beschreibung der Eigenschaften des salzsauren Spiessglanzoxyduls mit Ueberschuss an Oxydul (chloriniges Spiessglanz).

Das salzsaure Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Oxydul stellt ein weises aus lauter sehr kleinen Spiesschen bestehendes Pulver dar, das unter günstigen Umständen in deutlichen Prismen krystallisiren kann. Es schmeckt metallisch und ekelhaft, und wirkt höchst Brechen erregend. In Wasser ist es im getrockneten Zustande sehr schwer, im feuchten frisch gefällten Zustande aber etwas auflöslicher. In der Glühhitze in verschlossenen Gefäsen erhitzt, liefert es etwas dickflüssiges salzsaures Spiessglanzoxydul mit Ueberschuss an Säure, und als Rückstand bleibt ein Oxydul mit einem Hinterhalte an Salzsäure. Mit hydrothionsäurehaltigem Wasser in Berührung gesetzt, liefert es hydrothionsaures Spiessglanzoxydul (Mineralkermes). Mit kohlenstoffsaurem Kali und Wasser gekocht, tritt es seine Salzsäure dem Kali ab und dieses hat nun die Fähigkeit, nach dem Neutralisiren mit reiner Salpetersäure aus einer Silberauflösung salzsaures Silber (Hornsilber) in Form geronnener Milch abzusondern. In Salzsäure ist es leicht auflöslich.

§. 378.

Prüfung des salzsauren Spiessglanzoxyduls mit Ueberschuss an Oxydul auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Mit diesem Präparate dürften wohl keine Verfälschungen, so lange es nicht im Handel vorkommt, vorgenommen werden; eben so wenig dürfte es bedeutend zufälligen Verunreinigungen unterworfen seyn. Sollte es hydrothionsaures Spiessglanzoxydul beygemengt ent-

halten, ſo würde dieſes die mehr oder weniger röthliche Farbe zu erkennen geben; ſollte es nicht gut durchs Auswaſchen und Trocknen auf Flieſspapier von dem anhängenden Salzigen befreyet worden ſeyn, ſo würde ſich ſolches theils durch den ſalzigen Geſchmack, theils durch die Fähigkeit, das Lackmuspapier ſtark zu röthen, wenn man etwas davon befeuchtet mit letzterm in Berührung bringt, entdecken laſſen.

EICHENAU

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Buchholz, Christian F.

Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten oder Darstellung der Bereitungsmethoden der wichtigsten pharmaceutisch-chemischen Präparate ; nach den neuesten Erfahrungen und rücksichtlich ihrer Brauchbarkeit und Vorzüglichkeit geprüft ; nebst den theoretischen Erklärungen der dabey vorkommenden Erscheinungen, Beyfügung der vorzüglichsten Eigenschaften der
Bd.: 1

Leipzig [u.a.] 1818

M.med. 167 t-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10285993-5